Einleitung

in die

Chemie.

Von

C. G. Gmelin,
Doctor der Medicin und Lehrer der Chemie
an der Universität zu Tübingen.

Erster Band.

Tübingen,
in der H. Laupp'schen Buchhandlung.

1835.

Von S. 1 bis S. 950.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Einleitung in die Chemie.

Ersten Bandes erste Abtheilung.

von S. 1 bis S. 452.

Einleitung in die Chemie.

Die Weltkörper zeigen ein Bestreben, sich einander gegenseitig zu nähern, auf welche Entfernung sie auch von einander gestellt seyn mögen. Die Wirkung dieser Kraft erstreckt sich auf die entferntesten Theile des Planetensystems und sie ist es, welche die Himmelskörper in ihren Bahnen erhält und macht, dass Körper, die der Erde nahe sind, auf sie herunterfallen. Man nennt diese Kraft *Attraction* oder *Gravitation*, und wenn von Körpern in der *Nähe der* Erdoberfläche die Rede ist, *Schwere, Schwerkraft.*

Mit der Untersuchung der Geseze und Wirkungen dieser Kraft unter bestimmten Umständen beschäftigt sich die *Physik* und die *physische Astronomie* oder die *Mechanik des Himmels.*

Eine der erwähnten vielleicht verwandte Kraft äussert ihre Wirkungen blos dann, wenn die Körper in *unmittelbare Berührung* mit einander gebracht, oder wenigstens auf so kleine Entfernungen von einander gestellt werden, dass wir dieselben nicht wahrnehmen, nicht messen können. Diese letztere Kraft nennt man *Adhäsion*, wenn *heterogene* Körper sich so miteinander verbinden, dass man sie nach ihrer Verbindung noch von einander unterscheiden kann, wie z. B. Dinte von Papier, welches damit überschrieben ist; polirtes Glas von dem Spiegelbeleg, mit welchem es überzogen ist u. s. f. *Cohäsion* nennt man diese Kraft, wenn *homogene* Körper sich mit einander verbinden, z. B. zwei Wassertropfen, die man zu Einem zusammenfliessen lässt; zwei ganz ebene und frisch geschnittene Bleiplatten, die über einander geschoben werden und dann eine grosse Kraft erfordern, um auseinander gerissen zu werden. *Affinität* aber,

oder *chemische Anziehungskraft* wird diese Kraft genannt, wenn heterogene Körper durch ihre Verbindung miteinander einen *neuen gleichartigen Körper* bilden, an welchem sich auf keine Weise eine Heterogenität der Theile mehr wahrnehmen lässt. — Wenn man z. B. Schwefel und Quecksilber zusammenschmilzt, so erhält man eine schwarze Masse, welche, in einem gläsernen Gefässe stärker erhitzt, sich verflüchtigt und an den kalten Stellen des Gefässes zu einer rothen Substanz (Zinnober) sich verdichtet. In dieser rothen Substanz, welche aus der unmittelbaren Verbindung des Schwefels und Quecksilbers hervorgegangen ist, lassen sich weder Schwefel noch Quecksilber ihren Eigenschaften nach mehr erkennen: die gelbe Farbe des Schwefels und die weisse metallische Farbe des Quecksilbers haben sich in eine rothe nicht metallische verwandelt; siedender Alkohol, welcher Schwefel auflöst, nimmt aus dem Zinnober keinen Schwefel auf; Gold, welches schon in der Kälte Quecksilber aufnimmt und dadurch eine gelblichweisse Farbe annimmt, zeigt auf diese Substanz gar keine Einwirkung: kurz, der Zinnober ist eine *chemische* Verbindung von Quecksilber und Schwefel. — Werden dagegen Schwefel und Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur zusammengerieben, so erhält man nach langem Reiben ein grauschwarzes Pulver, indem die Quecksilberkügelchen durch die dazwischen gelegten Schwefeltheilchen so fein zertheilt werden, dass sie nicht mehr als Kügelchen erscheinen. Alkohol, der mit diesem Pulver gekocht wird, löst Schwefel auf; Gold, welches damit gerieben wird, nimmt durch Aufnahme von Quecksilber eine gelblichweisse Farbe an, kurz: dieses schwarzgraue Pulver ist ein blosses *mechanisches Gemenge* von Quecksilber und Schwefel. — Wird die chemische Verbindung von Schwefel und Quecksilber (Zinnober) noch so fein gerieben und mit Wasser angerührt, so scheidet sich in der Ruhe nur Zinnober aus, denn eine chemische Verbindung kann durch blosse mechanische Kräfte nicht aufgehoben werden, und nur in seltenen Fällen, wenn, schon durch eine wenig erhöhte Temperatur oder durch den Einfluss der Elektricität, chemisch verbundene Körper leicht getrennt werden können, erfolgt auch (z. B. bei Knallsilber) eine Trennung durch mechanische Kräfte, wie durch Stoss, Reiben, u. s. w. die aber wahrscheinlich nicht

als solche, sondern insofern sie eine Temperatur-Erhöhung oder eine Elektricitäts-Entwicklung hervorrufen, diese Zersetzung bewirken. — Wird dagegen jenes grauschwarze Pulver mit Wasser angerührt, so sinkt zuerst das Quecksilber, als der specifisch schwerere Körper zu Boden, der Schwefel bleibt, als specifisch leichter, im Wasser suspendirt, und es lassen sich daher auf diese Weise die mechanisch mit einander gemengten Quecksilber- und Schwefel-Theilchen wieder von einander trennen.

Die *Chemie* beschäftigt sich mit den Veränderungen der Körper, welche durch die *Affinität* bewirkt werden; sie zeigt also, wie ungleichartige Körper zu gleichartigen Ganzen verbunden und wie aus gleichartigen Ganzen ungleichartige Stoffe geschieden werden können. In dieser leztern Beziehung gibt man der Chemie auch den Namen *Scheidekunst.*

Die erste Aufgabe, welche die Chemie zu lösen hat, ist also die: bei allen Körpern, welche sich unseren Sinnen darbieten, nachzuweisen, ob sie in verschiedene ungleichartige Stoffe getrennt werden können oder nicht?

Bei den Versuchen, gewisse Körper in heterogene Stoffe zu scheiden, stösst man zuletzt auf Substanzen, welche zwar durch mechanische Mittel noch weiter in gleichartige Theile getheilt werden können, welche sich dagegen auf keine Weise mehr in unter einander und von dem Ganzen verschiedene Stoffe theilen lassen. Solche, nicht weiter in heterogene Theile theilbare Stoffe nun nennt man *Urstoffe*, *Elementarstoffe*, *Elemente.*

Wenn man z. B. Quecksilber in einer an einem Ende zugeschmolzenen, an dem andern offenen, atmosphärische Luft enthaltenden Glasröhre, die mit diesem offenen Ende in ein Gefäss in Wasser taucht, bis zum Sieden erhitzt, so wird man finden, dass ein Theil des Volumens der Luft verschwindet, das Wasser wird nemlich in der Röhre aufsteigen, um den verschwundenen Raum von Luft einzunehmen; ein Theil des Quecksilbers aber wird sich in ein rothes Pulver verwandeln. Aber nicht alle Luft wird verschwinden, auch wenn ein grosser Ueberschuss

von Quecksilber vorhanden ist. Der Theil von Luft nun, welcher übrig geblieben ist, und welcher in Berührung mit dem erhitzten Quecksilber keine weitere Veränderung erleidet, wird nicht mehr die Eigenschaften der atmosphärischen Luft besitzen; brennende Körper, welche in atmosphärischer Luft fortbrennen, werden in dieser Luft erlöschen, Thiere darinn ersticken u. s. f.; man hat daher die so erhaltene Luft *Stickluft* genannt. Erhitzt man nun das rothe Pulver, in welches das Quecksilber verwandelt wurde, in einem durch Wasser gesperrten Gefäss bis zum Glühen, also stärker, als man das Quecksilber hatte erhitzen müssen, um das rothe Pulver zu erzeugen, so wird sich aus ihm eine Luft entwickeln, die man in mit Wasser gefüllten Gefässen auffangen kann; zugleich wird das rothe Pulver verschwinden und sich in metallisches Quecksilber verwandeln. Diese aus dem rothen Pulver entwickelte Luft wird die Eigenschaft der atmosphärischen Luft, das Brennen brennender Körper zu unterhalten, in noch ausgezeichneterem Grade als diese besitzen, die brennenden Körper werden in ihr mit weit grösserer Lebhaftigkeit brennen. Man wird ferner finden, dass die atmosphärische Luft, welche durch die Einwirkung des Quecksilbers jene Volumens-Verminderung erlitten hat, dabei ebensoviel an Gewicht verloren hat, als das Quecksilber, bei seiner Verbindung mit einem Theil dieser Luft in rothes Pulver, an Gewicht zugenommen hat. — Durch diesen Versuch hat man also die atmosphärische Luft in zwei heterogene Stoffe zerlegt, von denen der eine bei einer gewissen erhöhten Temperatur vom Quecksilber verschluckt wird und dasselbe in ein rothes Pulver verwandelt, bei einer noch mehr erhöhten Temperatur aber wieder ausgetrieben wird; der andere dagegen von dem Quecksilber nicht verschluckt wird, mit demselben sich nicht verbindet. In der ersteren Art von Luft brennen brennbare Körper mit viel grösserer Lebhaftigkeit als in atmosphärischer Luft, kleinere Thiere leben in einem gewissen abgesperrten Volumen derselben länger, als in einem gleich grossen Volumen atmosphärischer Luft. Man hat daher diesem Bestandtheil der atmosphärischen Luft den Namen *Feuerluft*, *Lebensluft* gegeben; in der letztern Art von Luft (Stickluft) erlöschen brennende Körper, sterben Thiere nach kurzer Zeit. — Endlich: wenn man diese beiden Luftar-

ten zusammen mengt, so erhält man eine Luft, deren Volumen dem ursprünglichen Volumen der zersetzten atmosphärischen Luft gleich ist und die mit letzterer in allen Eigenschaften übereinkommt.

Die beiden Bestandtheile der atmosphärischen Luft nun, die Lebensluft (aus einem später anzuführenden Grunde auch *Sauerstoffgas* genannt) und das Stickgas nennt man *Elementarstoffe*, weil man noch keine Mittel gefunden hat, sie in weitere heterogene Stoffe zu zerlegen. Dass aber überhaupt ein Körper in keine weitere heterogene Stoffe zerlegbar, d. h. dass er ein Element sey, wird dann höchst wahrscheinlich, wenn er bei allen Versuchen, ihn mit anderen Körpern, wägbaren oder auch nicht wägbaren, wie die Wärme, zu verbinden, immer *als Ganzes* sich verbindet, ohne dass etwas heterogenes aus ihm ausgeschieden wird, vorausgesetzt, dass man diese anderen Körper *in hinreichender Menge* dem zu untersuchenden Körper darbietet. Wirkt z. B. Wärme auf ihn ein, so muss er sich entweder ganz oder gar nicht verflüchtigen lassen; versucht man die Einwirkung wägbarer Körper, so muss er sich entweder gar nicht, oder ganz mit denselben verbinden. So verbindet sich jene durch Erhitzen des aus Quecksilber erhaltenen rothen Pulvers ausgetriebene Luft (Lebensluft) mit einer Menge von andern Körpern: es entstehen entweder elastisch-flüssige oder tropfbar-flüssige oder feste Verbindungen, und in den beiden letzteren Fällen verschwindet die Luft als solche ganz. — Es ergibt sich aus dem Gesagten, dass nicht von allen Körpern, welche man als Elemente betrachtet, mit einer gleich grossen Wahrscheinlichkeit behauptet werden kann, dass sie wirklich Elemente seyen; bei einem Körper, der, wie z. B. der Stickstoff, nur wenige Verbindungen mit andern Körpern eingeht, wird diese Wahrscheinlichkeit viel geringer seyn, als bei einem solchen, der sehr mannigfaltige Verbindungen eingeht, wie der Sauerstoff. In manchen Fällen muss man sich auch durch die Analogie leiten lassen; so hatte man sehr lange Zeit keine Mittel gekannt, die Erden zu zerlegen, demungeachtet hatte man schon damals die Erden als zusammengesetzte Körper betrachtet wegen der grossen Analogie, die sie mit entschieden zusammengesetzten Körpern zeigen.

Man ist bis jetzt auf mehr als 50 verschiedene Stoffe gestossen, die man nicht weiter zerlegen kann und daher als Elemente betrachtet. Die alten Philosophen nahmen nur 4 elementarische Stoffe an: Feuer, Erde, Wasser, Luft. Diese Elemente der Alten beziehen sich aber blos auf die verschiedenen Formen, in welchen die Materie erscheint; das Feuer als Repräsentant der ungewichtigen, in Gefässe nicht sperrbaren Materien, wie Wärme, Licht, steht den wägbaren, in Gefässe sperrbaren Materien, Erde, Wasser und Luft gegenüber; diese drei letzteren bezeichnen blos die verschiedenen Zustände der wägbaren Materie, nemlich den festen, tropfbar-flüssigen und elastisch-flüssigen (luftförmigen) Zustand. Dass die verschiedene Form, unter welcher die wägbare Materie erscheint, die feste, tropfbar-flüssige und elastisch-flüssige, durchaus in keiner Beziehung zu der Natur eines Körpers steht, ergibt sich daraus, dass ein und derselbe Körper, wie z. B. Wasser, in allen drei verschiedenen Zuständen erscheinen kann; es gibt jedoch allerdings Körper, die *bei jeder Temperatur* gasförmig (Sauerstoff) oder fest (Kohlenstoff) sind; die meisten Körper aber sind bei der *gewöhnlichen Temperatur* fest.

Feste Körper nennt man solche, deren Theile einen so bedeutenden Zusammenhang haben, dass eine merkliche Kraft zu ihrer Trennung erfordert wird, und deren einzelne Theile sich nicht bewegen lassen, ohne zugleich den ganzen Körper in Bewegung zu setzen. Bei vielen festen Körpern lassen sich übrigens die Theile gegen einander verschieben; eine Bleikugel z. B. lässt sich zu einer Platte aushämmern; man nennt solche Körper *geschmeidig*. Bei vollkommen elastischen festen Körpern, wie z. B. bei einer Glasstange, findet keine solche Verschiebbarkeit der einzelnen Theile statt: diese nennt man *spröde*. Doch muss selbst bei einigen spröden festen Körpern eine Verschiebung der Theile statt finden; man bemerkt dieses namentlich bei einigen krystallisirten Körpern, deren Theile, entweder bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, eine ver-

schiedene Anordnung gegen einander annehmen, ohne dass die Zusammensetzung sich ändert. Fast alle feste Körper lassen sich durch Einwirkung von Wärme in den tropfbar-flüssigen, viele noch überdiss in den elastisch-flüssigen Zustand versetzen.

Tropfbar-flüssige Körper sind solche, deren Theile einen viel geringeren Zusammenhang haben, so dass eine nicht bedeutende Kraft zu ihrer Trennung erfordert wird. Wenn man z. B. eine mit Wasser befeuchtete Glasplatte mit Wasser, das in einem Gefäss sich befindet, in Berührung bringt, so wird keine sehr bedeutende Kraft erfordert, um die Platte vom Wasser, d. h. um Wasser von Wasser zu trennen. Die einzelnen Theile der tropfbar-flüssigen Körper lassen sich bewegen, ohne dass man die Ganzen bewegt; sie nehmen die Gestalt von Tropfen an, weil die Theilchen doch noch *einigen* Zusammenhang zeigen. Diese Tropfen bilden *Kugeln*, weil die Anziehung von allen Seiten gleich ist. Die tropfbar flüssigen Körper lassen sich nur sehr wenig zusammendrücken. Ein weiterer Charakter derselben ist der, dass sie in der Ruhe eine völlig horizontale Oberfläche annehmen. Die meisten tropfbar-flüssigen Körper lassen sich durch Wärme in den elastisch-flüssigen, durch Kälte in den festen Zustand versetzen. — Zwischen dem festen und flüssigen Zustand findet übrigens bei einigen Substanzen ein völliger Uebergang statt. Eisen z. B. wird bei der Rothglühhitze weich, und zwei rothglühende Eisenstangen lassen sich zu einer zusammenhängenden Masse zusammenkneten; dieser weiche Zustand zeigt sich auch noch weit über der Rothglühhitze und erst bei der heftigsten Weissglühhitze wird das Eisen flüssig. — Bei dem in der Rothglühhitze weichen Glas ist der Zusammenhang der Theile noch so bedeutend, dass man es in die feinsten Fäden ausziehen kann.

Elastisch-flüssige, luftförmige, gasförmige Körper sind durchsichtige, meist unsichtbare, höchst selten gefärbte Körper, welche bei der Einwirkung der Wärme sich sehr bedeutend ausdehnen, bei der Einwirkung der Kälte sich

sehr bedeutend zusammenziehen. Sie besitzen eine grössere Elasticität, als alle übrige wägbare Stoffe. Die meisten Gase lassen sich durch die vereinte Wirkung von Druck und Erkältung zu tropfbaren Flüssigkeiten verdichten. Bei einigen wird hierzu ein mässiger Druck und mässige Erkältung erfordert (Wassergas, Wasserdampf); bei andern wird ein sehr bedeutender Druck und Erkältung erfordert (kohlensaures Gas); bei andern endlich ist eine solche Verdichtung zu tropfbarer Flüssigkeit selbst bei der stärksten Erkältung und dem stärksten Druck bis jetzt nicht gelungen (Sauerstoffgas, Stickgas). Man unterscheidet daher die *permanenten* von den *nicht permanenten* Gasarten, welche letztere durch Druck und Erkältung zu tropfbaren Flüssigkeiten sich verdichten lassen. Diejenigen unter denselben, welche schon durch mässigen Druck und Erkältung verdichtet werden können, nennt man auch *Dämpfe* (Wasserdampf), während solche, welche hierzu einen stärkeren Druck und Erkältung erfordern, wie z. B. schwefligsaures Gas, Ammoniakgas, kohlensaures Gas, ebenso *Gasarten* genannt zu werden pflegen, wie die permanenten Luftarten, welche durch den stärksten Druck und die stärkste Erkältung nicht zu tropfbaren Flüssigkeiten verdichtet werden können (Sauerstoffgas). — Die Stärke des Drucks und der Grad der Kälte, welche erfordert werden, um nicht permanente Gasarten zu tropfbaren Flüssigkeiten zu verdichten, sind sehr verschieden, und es ist daher nicht möglich, mit Schärfe zu bestimmen, wann ein elastisch-flüssiger Körper *Dampf* oder *Gas* genannt werden soll, wenn man nicht ganz willkührliche Bestimmungen festsetzen will. So lässt sich das schwefligsaure Gas schon durch mässige Erkältung und bei dem blossen Druck der Atmosphäre zu einer Flüssigkeit verdichten, während das kohlensaure Gas hierzu einen Druck von 36 Atmosphären erfordert. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass alle Gasarten, die atmosphärische Luft selbst, sich zu tropfbaren Flüssigkeiten würden verdichten lassen, wenn es Gefässe von solcher Festigkeit und Zähigkeit geben würde, dass sie den

hierzu erforderlichen Druck auszuhalten vermöchten. Im gemeinen Leben hat das Wort Dampf eine andere Bedeutung: man bezeichnet nemlich damit den Zustand eines Gases im Augenblick seiner Verdichtung zu einer tropfbaren Flüssigkeit. Der Wasserdampf, in unserer Bedeutung des Worts, ist ein unsichtbares, durchsichtiges Gas; in der gemeinen Bedeutung dagegen ein Gemenge des nicht verdichteten Gases mit den sehr feinen tropfbar-flüssigen Theilen, die sich aus demselben ausscheiden: ein Nebel.

Allgemeiner Ueberblick über die gesammte Chemie.

Sämmtliche Materien zerfallen in zwei Hauptabtheilungen:

1) in *unwägbare* Materien,

2) in *wägbare* Materien.

Die *unwägbaren Materien* unterscheiden sich von den wägbaren durch folgende Merkmale:

a) Durch den Mangel an Gewicht, auch bei Anwendung der feinsten Wagen.

b) Durch ihre ausserordentliche Feinheit, vermöge welcher sie die meisten Körper durchdringen. Desswegen lassen sie sich auch nicht in Gefässe sperren, und unterscheiden sich damit von den in Gefässe sperrbaren, wägbaren Materien. Daher lassen sie sich auch nicht in isolirtem Zustand darstellen und geben ihr Daseyn nur durch gewisse Erscheinungen zu erkennen, welche die wägbaren Stoffe unter gewissen Umständen hervorbringen.

c) Sie sind im höchsten Grade expansibel, verbreiten sich daher sehr schnell, wenn ihnen kein Hinderniss in den Weg gelegt wird, durch den Raum, meistens nach geraden Richtungen. Das Licht z. B. braucht nur etwas mehr als 8 Minuten, um von der Sonne zu der Erde zu gelangen.

d) Sie offenbaren sich unsern Sinnen unmittelbar entweder gar nicht, oder nicht allen zugleich; so offenbart sich der Magnetismus keinem unserer Sinne unmittelbar, er ist nur durch Bewegungen erkennbar; das Licht offenbart sich nur dem Auge, die Wärme dem Gefühle, die Elektricität bisweilen dem Auge, dem Ohr, dem Gefühl und Geruch zugleich.

Die bis jetzt unterschiedenen Imponderabilien sind: Licht, Wärme, Elektricität und Magnetismus, und man dürfte vielleicht auch ein besonderes organisirendes Agens annehmen. Es ist sehr wohl möglich, dass es deren noch mehrere gibt, die man bis jetzt nur desswegen noch nicht erkannt haben mag, weil die Umstände, unter denen sie ihre Thätigkeit äussern, vielleicht noch nicht herbeigeführt worden seyn konnten. Die Imponderabilien sind die verbreitetsten Materien der Natur, sie beleben die ganze Natur und spielen darinn die wichtigste Rolle. Das Studium derselben ist zwar mehr ausschliessend der Physik vorbehalten; da jedoch der Einfluss einiger derselben, namentlich der Wärme und Elektricität, auf die Verbindungen und Trennungen der ponderabelen Materien, welche das Wesen der Chemie ausmachen, so mächtig ist, dass diese letzteren ohne sie gar nicht statt finden könnten, so pflegt man die Betrachtung solcher Imponderabilien, in so weit sie wenigstens für die Verbindungen der ponderabelen Materien von Wichtigkeit ist, in die Chemie aufzunehmen, ungeachtet die Chemie selbst nur ein Theil der Physik ist, der aber wegen seines grossen Umfangs und seiner Bedeutung von dem Ganzen abgesondert wird. Hier setze ich übrigens eine Bekanntschaft mit den Verhältnissen der Imponderabilien voraus.

Die *ponderabelen Materien* unterscheiden sich von den imponderabelen durch ihr Gewicht, so wie dadurch, dass sie sich in Gefässe sperren lassen. Da, wie schon gezeigt worden, die F o r m der ponderabelen Materien, ob sie nem-

lich elastisch- oder tropfbar-flüssig oder fest ist, zu der *Natur* der Materie selbst in keiner Beziehung steht, und bloss durch den Einfluss einer imponderabelen Materie, der Wärme, bedingt ist, so müssen wir uns nach andern Merkmalen umsehen, die dazu gebraucht werden können, die bis jetzt aufgefundenen 54 ponderabelen Elementarstoffe in besondere Abtheilungen zu bringen.

In ihren Beziehungen zu den imponderabelen Materien, Licht, Wärme, Elektricität, zeigen die *ponderabelen Elemente* merkwürdige Verschiedenheiten.

Gewisse Elemente sind durch einen eigenthümlichen Glanz, durch fast vollkommene Undurchsichtigkeit auch im tropfbarflüssigen Zustand, so wie durch ihre Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität ausgezeichnet. Die Elemente, welche diese Eigenschaften besitzen, und welche gewöhnlich auch ein grosses specifisches Gewicht haben, nennt man *metallische Elemente, Metalle.*

Andere Elemente leiten das Licht mehr oder weniger, d. h. sie sind mehr oder weniger durchsichtig, dagegen leiten sie die Wärme und Elektricität nicht oder schlecht, d. h. sie verweigern diesen imponderabelen Materien den Durchgang mehr oder weniger vollkommen, und wenn sie auch, wie z. B. die gemeine Kohle, Leiter der Elektricität sind, so sind sie doch nicht so gute Leiter, wie die Metalle, und leiten nicht auch zugleich die Wärme. Dieses sind die *nicht metallischen Elemente.*

Betrachtet man ferner das Verhalten der verschiedenen Elemente, wenn sie der Einwirkung der atmosphärischen Luft, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, ausgesetzt werden, so stösst man ebenfalls auf grosse Verschiedenheiten.

Einige Elemente verändern dabei ihre Natur nicht; sie können zwar ihren Zustand ändern, vom tropfbar-flüssigen in den festen oder elastisch-flüssigen Zustand übergehen, aber diese Aenderung ist nur allein durch die Wärme oder

durch mechanischen Druck bedingt; mit der ursprünglichen Temperatur und Druck zeigen sie auch alle ihre ursprünglichen Eigenschaften wieder. — Andere Elemente dagegen verändern sich an der Luft entweder schon bei der gewöhnlichen oder bei erhöhter Temperatur, sie entwickeln dabei zum Theil Licht und Wärme, d. h. sie brennen, und fahren selbstständig fort, zu brennen, auch wenn der äussere Wärme-Quell entfernt worden ist. Es entstehen aus ihnen neue Körper, die, wenn auch die ursprüngliche Temperatur und Druck wieder hergestellt werden, nicht mehr die Eigenschaften erhalten, welche sie vorher gehabt hatten, und die immer mehr wägen, als der ursprüngliche Körper gewogen hatte. Diese letzteren Körper nennt man *brennbare Elemente*, weil bei vielen von ihnen Licht- und Wärme-Entwicklung sich einstellt, während sie die angeführten *bleibenden* Veränderungen erleiden; die ersteren nennt man *nicht brennbare Elemente*.

Diese Verschiedenheit, welche die Elemente zeigen, wenn sie mit der atmosphärischen Luft entweder bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur in Berührung kommen, rührt davon her, dass einige Elemente — die brennbaren — mit einem Bestandtheil der Luft, dem Sauerstoffgas, unter den angegebenen Umständen eine chemische Verbindung eingehen und daher in dieser Verbindung einen neuen Körper darstellen, während andere Elemente — die nicht brennbaren — unter denselben Umständen keine Verbindung mit dem Sauerstoffgas einzugehen fähig sind, und daher durch die Einwirkung der Wärme nur eine vorübergehende Aenderung in ihrem Aggregations-Zustand erleiden, die in den meisten Fällen sogleich wieder verschwindet, sobald die Elemente auf die vorige Temperatur zurückgekommen sind; ja bei den permanent gasförmigen Elementen, wie z. B. dem Stickgas, tritt nicht einmal eine solche Aenderung in dem Aggregations-Zustand ein: diese dehnen sich blos mit Zu-

nahme der Wärme aus, und ziehen sich mit Abnahme derselben auf ein geringeres Volumen zusammen, bleiben aber immer gasförmig. — Jede innige chemische Verbindung ist mit Wärme — oder mit Wärme — und Licht-Entwicklung zugleich verbunden; eine innige chemische Verbindung findet aber nur zwischen zwei Körpern statt, deren Eigenschaften einander in hohem Grade entgegengesetzt sind, und welche diese Eigenschaften durch die Verbindung selbst gegenseitig ausgleichen. Je vollständiger eine solche Ausgleichung statt findet, d. h. je verschiedener die Eigenschaften des durch die Verbindung gebildeten neuen Körpers von den Eigenschaften der mit einander in Verbindung tretenden Körper sind, je schwieriger zersetzbar die gebildete Verbindung ist, desto lebhafter ist im Allgemeinen die die Verbindung begleitende Licht- und Wärme-Entwicklung. Daher entwickelt sich Wärme, oder Wärme und Licht, bei den Verbindungen der sogenannten brennbaren Elemente mit dem Sauerstoff der Luft, denn die Eigenschaften dieser brennbaren Elemente sind sehr verschieden von denen des Sauerstoffs. — Die Verbindung eines brennbaren Körpers mit dem Sauerstoff der Luft geht in der Regel bei der *gewöhnlichen* Temperatur der Luft nicht vor sich, es wird, um diese Verbindung zu bewerkstelligen, um den Verbrennungsprocess einzuleiten, gewöhnlich Anwendung äusserer Wärme erfordert, weil die Affinitäten der meisten Körper zu dem Sauerstoff der Luft bei der gewöhnlichen Temperatur gleichsam schlafend sind und erst durch höhere Temperatur erweckt und in Thätigkeit gesetzt werden. Hat sich aber einmal, durch Vermittlung dieser äusseren Wärme, nur ein kleiner Theil des brennbaren Körpers mit dem Sauerstoff der Luft verbunden, so ist durch diese Verbindung selbst so viel Wärme erzeugt worden, dass nun die Beihülfe von Aussen angebrachter Wärme entbehrlich geworden ist, indem der brennbare Körper selbstständig zu brennen fortfährt, bis er als solcher gänzlich verschwunden und sich mit dem Sauerstoff der Luft zu einem neuen Körper verbunden hat. Dieser neue Körper kann entweder in fester, oder in tropfbar-

flüssiger, oder in elastisch-flüssiger (luftförmiger) Form erscheinen. So entsteht z. B. bei dem Brennen des Phosphors an der Luft, d. h. bei der Verbindung des Phosphors mit dem Sauerstoff der Luft, ein fester, weisser Körper (Phosphorsäure); bei dem Brennen des Wasserstoffs, Wasserdampf, der sich beim Erkalten zu tropfbar-flüssigem Wasser verdichtet; bei dem Brennen der Kohle, ein gasförmiger Körper, (kohlensaures Gas), der unter den gewöhnlichen Umständen gasförmig bleibt, und sich, wenn das Brennen in freier Luft vor sich geht, der Masse der Luft beimengt und dadurch unserer Wahrnehmung entzogen wird *). Wird aber der aus der Verbindung des brennbaren Körpers mit dem Sauerstoff der Luft entstandene neue Körper gewogen, so zeigt sich immer, *dass sein Gewicht der Summe der Gewichte des verschwundenen brennbaren Körpers und des verschwundenen Sauerstoffgases genau gleich ist.* Die Entwicklung der unwägbaren Wärme und des unwägbaren Lichts ist also blos eine die Verbindung ponderabeler Materien begleitende Erscheinung, welche das Gewicht der sich verbindenden Materien weder vermehrt noch vermindert.

*) Man trifft, selbst unter der Klasse der Gebildeteren, häufig genug Leute, welche ernstlich glauben, dass z. B. verbrannte Kohle *im Feuer aufgegangen*, dass sie aus der Welt auf immer verschwunden sey, dass sie mit einem Wort aufgehört habe, materiell zu existiren, während sie doch nur eine unsichtbare, gasförmige Verbindung mit dem Sauerstoffgas der Luft eingegangen hat, aus welcher sie durch andere Körper, die ihr den mit ihr verbundenen Sauerstoff wieder entziehen, *als Kohle*, begabt mit ihren ursprünglichen Eigenschaften, hergestellt werden kann. Höchstens meinen bisweilen solche Leute, die Kohle habe sich in *Asche* verwandelt, welche gewöhnlich beim Verbrennen der Kohle zurückbleibt. Diese Asche aber, deren Gewicht immer, in Vergleich mit dem Gewicht der verbrannten Kohle, sehr unbedeutend ist, rührt einzig und allein von fremdartigen, der Kohle bisweilen beigemengten, durch Hitze nicht verflüchtigbaren Materien her; *reine* Kohle verbrennt, ohne den geringsten Rückstand, ohne eine Spur von Asche zu hinterlassen.

Ein Körper kann in den Zustand, in welchem er heisser als die umgebenden Körper und lichtentwickelnd erscheint, auf verschiedene Weise versetzt werden: 1) indem Wärme demselben auf irgend eine Weise von Aussen mitgetheilt wird. Ein Ziegelstein z. B., den man in einen glühenden Ofen wirft, wird glühend; wird er aber in diesem Zustand aus dem Ofen herausgenommen, so kühlt er sich allmählig ab; sein Gewicht hat sich nicht verändert, er kommt auf seinen ursprünglichen Zustand zurück, denn er ist nicht fähig, mit dem Sauerstoff der Luft sich zu verbinden und selbstständig Licht und Wärme zu entwickeln, er ist mit einem Wort kein brennbarer Körper. — Bei der Vereinigung der beiden entgegengesezten Elektricitäten entsteht Wärme und Licht; lässt man daher z. B. durch eine, in einem luftleeren Raum eingeschlossene Kohle hindurch, diese Elektricitäten, welche von den beiden Polen einer sehr starken voltaschen Säule ausströmen, sich vereinigen, so kommt die Kohle ins Glühen, ohne aber die geringste Veränderung zu erleiden, weil kein Körper vorhanden ist, mit dem sie sich verbinden könnte. Sobald das Durchströmen der Elektricitäten durch die Kohle aufhört, hört auch die Kohle auf zu glühen und ist, was sie vorher war. 2) Indem man den Körper chemische Verbindungen mit andern Körpern eingehen lässt, die Wärme- und Licht-Entwicklung in ihrem Gefolge haben. So wird die Kohle glühend, wenn man sie an der Luft so stark erhitzt, dass sie fähig wird, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden; nach Entfernung der von Aussen angebrachten Wärme, welche dazu gedient hatte, den Verbrennungsprocess einzuleiten, wird nun dadurch, dass ein Theil der Kohle sich mit Sauerstoff der Luft zu kohlensaurem Gas verbindet, so viel Hitze erzeugt, dass die der verbrannten Kohle zunächst liegenden Kohletheilchen die zu ihrer Verbrennung erforderliche Temperatur erhalten und verbrennen, und dieses dauert so lange fort, bis die Kohle gänzlich verzehrt und in kohlensaures Gas verwandelt ist.

Die angegebene Begriffsbestimmung von Brennbarkeit bezieht sich blos auf das Verhalten der Elemente zu dem in der atmosphärischen Luft enthaltenen Sauerstoffgas. Brennbare Elemente wären demnach solche, welche fähig sind,

sich mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases zu verbinden; nicht brennbare solche, die dieses nicht vermögen. Wir werden später sehen, dass alle Elemente ohne Ausnahme fähig sind, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, aber nicht alle sind fähig, sich *direct* mit dem Sauerstoff, wie er im Sauerstoffgas oder der atmosphärischen Luft enthalten ist, zu verbinden. Würde man daher den Begriff von Brennbarkeit so bestimmen, dass man sagte: *alle* mit Sauerstoff verbindbare Körper sind brennbar, so würde er nicht mehr zur Bildung von Abtheilungen für die Elemente benutzt werden können und ohne allen Werth seyn; dieser Begriff muss daher nothwendig auf die angegebene Weise beschränkt werden. Es ist klar, dass man jedes andere Element, statt des Sauerstoffs, wählen und den Begriff von Brennbarkeit auf dieses beziehen könnte, indem man alle Körper, welche sich mit demselben direct verbinden, brennbare, die übrigen aber nicht brennbare Körper nennen würde: aber dem Sauerstoff gebührt vor allen übrigen Elementen der Vorzug, insofern er der verbreitetste Körper der Natur ist, und namentlich insofern er einen Bestandtheil der atmosphärischen Luft ausmacht, in deren Medium die meisten chemischen Verbindungen vor sich gehen. Der Begriff von Brennbarkeit ist aus den alltäglichen Erscheinungen entlehnt, welche in dem Medium vor sich gehen, in welchem wir leben, nemlich in der atmosphärischen Luft; würde dieses Medium von anderer Beschaffenheit seyn, als es wirklich ist, lebten wir z. B. in einer Atmosphäre von Phosphordampf oder von Wasserstoffgas, so würden wir gerade diejenigen Elemente, denen wir jetzt den Namen: „nicht brennbare Elemente“ geben, „brennbare“ nennen und umgekehrt. — Das Chlor z. B. nennen wir einen nicht brennbaren Körper, weil es, als ein dem Sauerstoff sehr ähnlicher Körper, wenig Neigung zeigt, sich mit demselben zu verbinden, und wirklich nicht fähig ist, sich direct mit dem Sauerstoff des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Sauerstoff-

erstoffgas zu verbinden. Wäre dagegen die Atmosphäre aus Phosphordampf gebildet, so würde jede Blase von Chlorgas, welche damit in Berührung käme, sogleich, selbst ohne Einwirkung äusserer Wärme, sich entzünden und eine Verbindung von Chlor und Phosphor gebildet werden. Dasselbe würde der Fall seyn, wenn eine *Atmosphäre* von Wasserstoffgas den festen Erdkörper umgeben *würde*: jede Blase von Chlorgas, die mit einer solchen *Wasserstoffgas*-Atmosphäre in Berührung träte, würde, bei gewöhnlichem Tageslicht langsam und ohne merkbare Licht- und Wärme-Entwicklung, unter Einwirkung des Sonnenlichts dagegen rasch, mit Explosion, unter Licht- und Wärme-Entwicklung mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoff (salzsaurem Gas) *sich* verbinden, d. h. brennen. Der Sauerstoff selbst würde dann ein brennbares Element genannt werden, weil er in einer Atmosphäre von Phosphordampf oder von Wasserstoffgas bei erhöhter *Temperatur* sich entzünden und selbstständig fortbrennen *würde*. *Wir* nennen aber den Sauerstoff ein nicht brennbares *Element*, er ist sogar das einzige *absolut* nicht brennbare Element; denn der Begriff von Brennbarkeit bezieht sich ja auf den Sauerstoff, und brennbare Elemente werden solche genannt, welche sich direct mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases, unter *mehr* oder weniger merkbarer Licht- und Wärme-Entwicklung, zu neuen Körpern verbinden können, und es ist klar, dass sich der Sauerstoff mit sich selbst nicht zu einem neuen Körper verbinden kann. Wenn zu einer gegebenen Menge von Sauerstoff eine neue Menge Sauerstoff hinzukommt, so wird blos die Masse des Sauerstoffs vermehrt, es entsteht aber nichts *Neues*, es kann keine Licht- und Wärme-Entwicklung statt finden, die *überhaupt*, wie schon bemerkt wurde, nur dann in ausgezeichnetem Grade statt findet, wenn zwei ihren Eigenschaften nach sehr entgegengesetzte Körper durch ihre Verbindung mit einander diese Eigenschaften ausgleichen.

Die durch das Verhältniss der Brennbarkeit bedingten Verschiedenheiten der Elemente beziehen sich ebensowohl auf die metallischen, wie auf die nicht metallischen Elemente; es gibt nemlich nicht-metallische brennbare und nicht-

metallische, nicht-brennbare, so wie metallische brennbare und metallische, nicht-brennbare Elemente.

Die *nicht-metallischen, nicht-brennbaren Elemente* sind: 1) *Sauerstoff*, 2) *Chlor*, 3) *Brom*, 4) *Iod*, 5) *Fluor*, 6) *Stickstoff*.

Die *nicht-metallischen, brennbaren Elemente* sind: 1) *Wasserstoff*, 2) *Kohlenstoff*, 3) *Bor*, 4) *Silicium*, 5) *Phosphor*, 6) *Schwefel*, 7) *Selen*.

Der *Stickstoff* (Stickgas) bildet gewissermassen einen Uebergang von den nicht-metallischen nicht-brennbaren zu den nicht-metallischen brennbaren Elementen. Dieses Gas kann zwar nicht entzündet werden: lässt man aber elektrische Funken durch ein Gemeng von Stickgas und Sauerstoffgas schlagen, so erfolgt an der Stelle, wo der Funken durchschlägt, eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff, aber es verbinden sich immer nur sehr kleine Mengen beider Körper auf einmal mit einander.

Von den *metallischen Elementen*, die wir hier nicht einzeln aufzählen, sind bei weitem die meisten brennbar; die nicht brennbaren Metalle, welche durch den Sauerstoff der Luft bei keiner Temperatur eine bleibende Aenderung erleiden, pflegt man mit dem Namen *edle Metalle* zu bezeichnen. Einige Metalle, wie z. B. das Quecksilber, sind nur bei einer gewissen, bestimmten, erhöhten Temperatur brennbar, d. h. mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der Luft verbindbar, durch eine noch höhere Temperatur aber wird die Verbindung wieder zersetzt, und das Metall kommt mit seinen ursprünglichen Eigenschaften zum Vorschein. Solche Metalle bilden eine Art von Uebergang von den brennbaren zu den nicht brennbaren Metallen.

Es konnte zwar hier zunächst blos von den brennbaren *Elementen* die Rede seyn; ich muss jedoch, um diesen wichtigen Gegenstand mehr mit den alltäglichen Erscheinungen in Verbindung zu bringen, noch Folgendes bemerken. In

dem gemeinen Leben werden von den brennbaren Elementen nur die Kohle und der Wasserstoff benützt, um durch ihre Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft, Wärme und Licht hervorzubringen und auf längere Zeit zu erhalten. Die Kohle wird sehr häufig in ziemlich reinem Zustand, namentlich als Holzkohle (die Steinkohlen sind im Allgemeinen eine weit unreinere Kohle), der Wasserstoff dagegen zu diesem Zweck nie rein angewendet. Am allerhäufigsten werden die Verbindungen von Kohle und Wasserstoff benützt, wie sie die organische Natur unmittelbar oder mittelbar hervorbringt, namentlich das Holz, der Weingeist, die fetten Oele des Pflanzenreichs, die fetten Substanzen des Thierreichs, das Wachs u. s. f. Alle diese Substanzen enthalten eine grosse Menge von Kohle und von Wasserstoff, sie enthalten aber ausserdem auch noch Sauerstoff; dieser Sauerstoffgehalt hindert jedoch nicht, sie als Brennmaterialien zu benützen, denn er reicht bei weitem nicht hin, die Kohle und den Wasserstoff zugleich zu sättigen, d. h. die Kohle in Kohlensäure und zugleich den Wasserstoff in Wasser zu verwandeln. Wenn daher eine solche Substanz an der Luft erhitzt wird, so nehmen die Kohle und der Wasserstoff derselben, zu der Sauerstoffmenge, welche sie bereits enthalten, unter Entwicklung von Licht und Wärme, noch so viel Sauerstoff aus der Luft auf, bis die Kohle in Kohlensäure, und der Wasserstoff in Wasser verwandelt ist, welche beide Körper keinen weiteren Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen vermögen und daher nicht mehr brennbar sind. — Andere brennbare Elemente, ausser dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff, werden zwar nicht zu Hervorbringung von Licht und Wärme auf längere Zeit, wohl aber, wegen ihrer leichteren Entzündbarkeit, dazu benützt, um den Verbrennungsprocess schwieriger entzündbarer Körper einzuleiten, da, wie schon bemerkt wurde, die meisten brennbaren Körper die Beihülfe äusserer Wärme erfordern, um sich an der Luft zu entzün-

den. So werden namentlich Phosphor und Schwefel und das reine Wasserstoffgas selbst, welches in Berührung mit der Luft so leicht durch den elektrischen Funken entzündet wird, zu Feuerzeugen benützt.

Verbrannte Körper sind solche, welche die ganze Menge Sauerstoff aus der Luft mit sich verbunden haben, die sie aufzunehmen vermögen. So sind Wasser, Kohlensäure, verbrannte Körper; die auf der Oberfläche der Erde sich findenden Steinarten, wie Sandsteine, Feuersteine, Kalksteine, Thonarten, Granite, die durch Brennen des Lehms dargestellten Ziegelsteine u. s. f. sind lauter verbrannte Körper, die aus verschiedenen metallischen und nicht metallischen Elementen bestehen, mit so viel Sauerstoff verbunden, als sie mit sich zu verbinden vermögen. Alle diese Körper können daher nur durch von Aussen mitgetheilte Wärme erhitzt werden, nicht aber selbstständig brennen; wenn sie je durch die Einwirkung der Hitze eine Veränderung ihrer Natur erleiden, so wird diese nicht durch eine Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft, sondern gewöhnlich dadurch hervorgebracht, dass gewisse Bestandtheile verflüchtigt werden, oder andere, bereits fertig gebildete Bestandtheile eine innigere Verbindung mit einander eingehen. So wird z. B. aus den Kalksteinen durch Glühen Kohlensäure ausgetrieben, sie verwandeln sich in gebrannten Kalk, der Eigenschaften besitzt, welche von denen des ursprünglichen Kalksteins wesentlich verschieden sind; aber diese Verschiedenheit in den Eigenschaften rührt nicht von einer Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft, welche gar nicht statt findet und nicht statt finden kann, sondern blos vom Verlust der Kohlensäure her. Ebenso verdanken die Ziegelsteine die Eigenschaften, durch welche sie sich von dem Lehm, aus dem sie durch Brennen dargestellt werden, unterscheiden, namentlich ihre grössere Festigkeit und Härte nicht etwa beim Brennen aus der Luft aufgenommenem Sauerstoff, sondern dem Umstande, dass durch das Brennen theils der Wassergehalt des Lehms ausgetrieben, theils eine innigere Verbindung der

beiden verbrannten Körper, welche die wesentlichen Bestandtheile des Lehms sind, der Alaunerde und der Kieselsäure, bewirkt wird.

Körper, welche neben einem oder mehreren brennbaren Elementen eine gewisse Menge von Sauerstoff enthalten, die aber zur Sättigung der brennbaren Elemente nicht hinreicht, sind, wie schon bemerkt wurde, noch brennbar, und zwar um so brennbarer, je geringer die Menge des Sauerstoffs ist, welche sie bereits enthalten. Hieher gehören namentlich alle zusammengesetzte brennbare Körper, wie sie die organische Natur hervorbringt, und die gewöhnlich zwei brennbare Elemente, Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten; hieher gehören ferner Zusammensetzungen, die nur ein brennbares Element enthalten, das weniger Sauerstoff mit sich verbunden hat, als es mit sich verbinden kann, und daher häufig aus *der Luft* noch eine weitere Menge von Sauerstoff, unter *Licht*- und Wärme-Entwicklung aufzunehmen vermag; so lässt sich das Kohlenoxydgas, eine Verbindung von Kohle und Sauerstoff, an der Luft entzünden und brennt selbstständig fort, bis es durch Aufnahme einer weiteren Menge von Sauerstoff in kohlensaures Gas verwandelt ist.

Die brennbaren Körper, seyen es nun brennbare Elemente, oder zusammengesetzte brennbare Körper, zeigen eine auffallende Verschiedenheit beim Brennen: einige brennen nemlich mit Flamme, andere ohne Flamme. *Mit* Flamme brennen solche, welche entweder an sich gasförmig sind, oder durch die Einwirkung der Hitze zuerst in Gas verwandelt werden; *ohne* Flamme brennen solche, welche durch Hitze nicht in Gas verwandelt werden können. So brennen Wasserstoffgas, Phosphor, Schwefel, Alkohol, Zink u. s. f. mit Flamme, indem der zuerst genannte dieser Körper an sich gasförmig ist, die übrigen durch Hitze leicht in Gas verwandelt werden; die Kohle dagegen, das Eisen u. s. f., welche für sich durch Hitze nicht in Gas verwandelt werden können, brennen ohne Flamme. Bei dem Brennen des Holzes an der Luft bemerkt man, dass es Anfangs mit Flamme, zuletzt ohne Flamme brennt. Das Holz enthält nem-

lich eine grosse Menge von Kohle, neben Wasserstoff und Sauerstoff. Die Hitze bewirkt eine Zersetzung des Holzes: ein Theil der für sich ganz feuerbeständigen Kohle verbindet sich mit Wasserstoff, ein anderer Theil mit Sauerstoff, oder mit Wasserstoff und Sauerstoff zugleich, zu gasförmigen Körpern (Kohlenwasserstoffgas und Kohlenoxydgas), welche brennbar sind, und in Berührung mit der Luft mit Flamme brennen. Sind auf diese Weise der Wasserstoff und Sauerstoff des Holzes, in Verbindung mit einem Theil seiner Kohle in Gas verwandelt, und zu Wasser und Kohlensäure verbrannt, so brennt die rückständige Kohle, welche nun keinen Körper mehr vorfindet, mit dem sie eine gasförmige brennbare Verbindung eingehen kann, ohne Flamme. — Der leuchtende Theil einer Flamme ist nicht der erhitzte gasförmige brennbare Körper selbst, sondern vielmehr der durch die Verbindung des brennbaren Körpers mit Sauerstoff gebildete Körper, welcher durch die bei der Verbindung entwickelte Wärme glühend geworden ist: bei dem Brennen des Wasserstoffgases ist es der glühende Wasserdampf, bei dem Brennen des Phosphordampfes die glühende Phosphorsäure, denn die Hitze entwickelt sich an der Stelle, wo die Verbindung des brennbaren Körpers mit dem Sauerstoff vor sich gegangen ist, es wird also zunächst die gebildete Verbindung selbst erhitzt. Der innere Theil einer Flamme ist daher dunkel, weil das brennbare Gas dort keine Verbindung mit dem Sauerstoff eingeht, und weil es auch nicht durch den glühenden Mantel, von welchem es umgeben ist, schnell genug erhitzt werden kann, indem beständig wenig erhitztes brennbares Gas nachströmt, welches das erstere nach aufwärts drückt, um an der Spitze der Flamme zu verbrennen. Zündet man aber ein zuvor gemachtes Gemenge von Sauerstoffgas und einem brennbaren Gas an, so ist die gebildete Flamme durch und durch glühend, weil in diesem Fall die Verbindung des brennbaren Gases mit dem Sauerstoffgas an jeder Stelle der Flamme vor sich geht. — Ein fester Körper dagegen, z. B. Kohle, wird dadurch, dass die bei dem Ver-

brennen eines Theils desselben entwickelte Hitze sich nach und nach dem ganzen Körper mittheilt, seiner ganzen Masse nach glühend.

Die Helligkeit einer Flamme steht in keinem Verhältniss zu der Hitze, welche sie entwickelt; brennendes Wasserstoffgas z. B. leuchtet nur schwach und entwickelt doch eine starke Hitze. Alle gasförmige Körper leuchten nur sehr schwach, wenn sie auch ausserordentlich stark erhitzt werden, während feste oder tropfbar-flüssige Körper schon bei ungefähr 600° rothglühend zu werden anfangen, und daher durch ihr Glühen eine grosse Helligkeit hervorbringen, ohne eine verhältnissmässig grosse Hitze zu erzeugen. — Desswegen leuchtet brennendes Wasserstoffgas so schwach, weil ein gasförmiger Körper, nemlich Wassergas, erhitzt wird. Brennender Phosphor dagegen leuchtet sehr stark, weil die gebildete Phosphorsäure nicht bis zu der Temperatur erhitzt wird, bei welcher sie gasförmig wird. Bringt man aber in die schwachleuchtende Flamme des Wasserstoffgases einen festen Körper, z. B. feinen Platindraht, so wird die Flamme dadurch, dass dieser Körper in den weissglühenden Zustand versetzt wird, hell; ein Stückchen Kreide (kohlensaurer Kalk), das in die durch Sauerstoffgas angeblasene Wasserstoffgasflamme gebracht wird, gibt ein Licht von sich, das dem der Sonne gleich kommt. Eine Flamme, die wenig Hitze entwickelt, zeigt eine blaue Farbe; ein Licht, das man gerade angündet, brennt daher mit blauer Flamme; kaltes Kohlenoxydgas, welches wenig Wärme bei seiner Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft entwickelt, wobei es kohlensaures Gas bildet, brennt mit blauer Flamme, wird es aber zuvor erhitzt und dann angezündet, so brennt es mit gelbrother Flamme. Jedes brennbare Gas, welches man bei seinem Austritt aus einer metallenen Röhre anzündet, brennt in der Nähe dieser Röhre mit blauer Flamme. — Aus dem Gesagten erklärt sich die Beschaffenheit einer gewöhnlichen Talg- Oel- oder Wachs-Flamme. Die Mitte einer solchen Flamme ist dunkel; dieser dunkle Theil ist von einem stark leuchtenden Mantel umgeben, und ganz nach Aussen zu bemerkt man eine schmale, wenig leuchtende Hülle. Die brennende Substanz, welche der Docht

zuführt, wird durch die beim Verbrennen erzeugte Hitze in Gas verwandelt, welches hauptsächlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht; nur am äussersten Rand der Flamme aber, wo das brennbare Gas mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt, ist die Verbrennung vollständig, es wird kohlensaures Gas und Wassergas gebildet, daher die wenig leuchtende Hülle; weiter nach Innen zu reicht das Sauerstoffgas der Luft nicht mehr zu, den Wasserstoff und die Kohle zugleich zu verbrennen, nur der Wasserstoff verbrennt und die Kohle scheidet sich als feste Kohle aus, kommt durch die durch die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff erzeugte Hitze ins Weissglühen, ertheilt so der Flamme Helligkeit und verbrennt erst dann, wenn mehr Luft hinzutreten kann. Nach unten zu, wo die Flamme durch die zuströmende kalte Luft abgekühlt wird, zeigt sie eine blaue Farbe. Die stärkste Hitze zeigt die wenig leuchtende äusserste Hülle einer solchen Flamme, denn in dieser kommt ein feiner Eisendraht in sehr starkes Glühen, der in dem stark leuchtenden Mantel wenig, in dem innersten dunklen Raum aber gar nicht glüht. Dass die ausgeschiedene Kohle die Ursache der Helligkeit einer solchen Flamme ist, ersieht man auch daraus, dass wenn man einen kalten Körper, z. B. ein Eisenblech, in den stark leuchtenden Theil einer solchen Flamme hält, Kohle sich auf denselben absetzt, was nicht der Fall ist, wenn man ihn in eine wenig leuchtende Flamme, z. B. eine Weingeistflamme hält.

Die brennbaren Körper erfordern, wie schon bemerkt wurde, in der Regel eine gewisse höhere Temperatur, um zu brennen, d. h. um sich mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden. Der Grad der Temperatur, welcher zur Einleitung des Verbrennungsprocesses erfordert wird, ist nicht blos nach der verschiedenen chemischen Natur des brennbaren Körpers, sondern auch nach der verschiedenen mechanischen Vertheilung desselben, bei übrigens gleicher chemischer Beschaffenheit, ein verschiedener.

Stickoxydgas (eine chemische Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff) verbindet sich mit dem Sauerstoffgas der Luft auch bei den niedersten Temperaturen zu salpetrigsaurem Dampf;

Phosphor verbrennt schon bei + 7° an der Luft zu phosphoriger Säure; die meisten Körper aber erfordern eine höhere Temperatur, um zu brennen, und verlöschen daher, wenn sie unter diese Temperatur abgekühlt werden; so verlöscht glühende Kohle, wenn man sie auf ein kaltes Eisen legt. Alle Körper, welche zu dem Brennen nichts beitragen, entziehen durch ihre Berührung mit dem brennenden Körper demselben Wärme, und können daher, wenn dieser Verlust von Wärme bedeutend genug ist, bewirken, dass der brennende Körper verlöscht. Daher kommt es, dass mehrere brennende Körper in atmosphärischer Luft verlöschen, im Sauerstoffgas dagegen fortbrennen; Eisendraht z. B., den man in Sauerstoffgas bis zum Verbrennen erhitzt hat, und der in demselben fortfahren würde, zu brennen, verlöscht in atmosphärischer Luft, weil dem Stickgas derselben so viel von der durch die Verbindung der brennenden Eisentheilchen mit dem Sauerstoff der Luft erzeugten Wärme mitgetheilt wird, dass die diesen brennenden Eisentheilchen zunächst liegenden, noch nicht brennenden, nicht mehr genug Wärme erhalten, um sich mit dem Sauerstoff der Luft verbinden zu können; dasselbe ist bei Diamant und Graphit der Fall. — Daher wird Feuer durch Wasser gelöscht, weil das Wasser bei seiner Verwandlung in Dampf viel Wärme verschluckt und der gebildete Wasserdampf ebenfalls Wärme entzieht; daher lässt sich das Feuer eines brennenden Schornsteins durch Schwefel ersticken, den man auf dem Heerd verbrennen lässt, weil das der Luft beigemengte schwefligsaure Gas einen grossen Theil der Wärme verschluckt. — Ganz auf gleiche Weise verhalten sich brennbare Gase, welche ebenfalls eine gewisse erhöhte Temperatur zum Brennen erfordern und verlöschen, wenn sie unter diese Temperatur abgekühlt werden. Wenn man daher ein Metallgeflechte durch eine Flamme hält, so geht die Flamme nicht durch, wenn sie durch das Geflechte hinreichend abgekühlt wird, und dieses wird um so leichter der Fall seyn, je höher die Temperatur ist, welche das brennbare Gas zu seinem Verbrennen erfordert, je geringer die Hitze ist, welche es selbst bei seinem Verbrennen entwickelt, je enger die Oeffnungen des Geflechtes sind und je dicker der Draht ist, aus welchem dasselbe gemacht ist; wenn man dagegen solche Metallgeflechte zuvor stark genug erhitzt, so gehen

alle Flammen durch dieselben hindurch. Durch ein solches Metallgeflechte aus Eisen- oder Kupfer-Draht von $\frac{1}{40}$ — $\frac{1}{50}$ Zoll im Durchmesser, welches auf einen Quadratzoll 400 Oeffnungen hat, lässt sich z. B. die Flamme eines Lichts, in welche es gehalten wird, abschneiden, indem oberhalb dem Geflechte die Flamme aufhört, sichtbar zu seyn, weil die brennbaren Gasarten durch dasselbe unter die Temperatur abgekühlt werden, bei welcher sie brennen können, und man kann auf diese Weise die Beschaffenheit einer Lichtflamme sehr gut erkennen, indem man von Oben herab durch das Geflechte in den abgeschnittenen Lichtkegel hineinsieht; man sieht so ganz deutlich, dass das Innere der Flamme hohl, d. h. mit nicht leuchtenden brennbaren Gasen erfüllt ist. Der Raum, den der durch das Geflechte unsichtbar gewordene Theil der Flamme eingenommen hatte, ist nun mit brennbaren nicht leuchtenden Dämpfen erfüllt, die man von Oben herab anzünden kann. Ebenso kann ein brennbares Gas, welches man aus einer Röhre ausströmen lässt, und vor welches man, in einiger Entfernung von der Röhre, ein solches Metallgeflechte hält, vor diesem Geflechte angezündet werden, es brennt aber nicht hinter demselben, d. h. zwischen der Röhre und dem Geflechte, weil das brennende Gas durch dieses letztere so stark abgekühlt wird, dass es dem zwischen der Röhre und dem Geflechte befindlichen Gas die zum Brennen erforderliche Temperatur nicht mehr mittheilen kann. — Wenn ein brennbares Gas mit Luft gemengt und dieses Gemenge angezündet wird, so erfolgt die Verbindung der brennbaren Bestandtheile des Gases mit dem Sauerstoff der Luft unter mehr oder weniger lebhafter Verpuffung, weil die entstandenen gasförmigen Verbindungen durch die durch die Verbindung erzeugte Hitze in glühenden Zustand versetzt, dadurch ausserordentlich stark ausgedehnt werden, aber eben so rasch vermöge der schnell eintretenden Abkühlung sich wieder zusammenziehen; bei grösseren Massen solcher angezündeten explodirenden Gasgemenge kann die Wirkung so heftig seyn, dass Menschen getödtet werden. Dieses kommt häufig in Steinkohlenbergwerken vor, wo sich aus den Ritzen der Steinkohlen ein solches brennbares Gas entwickelt, das durch Beimengung von einer gehörigen Menge atmosphärischer Luft explodirend werden kann, und wenn es durch die

Lampen der Arbeiter entzündet wurde, diese sehr oft todt geschlagen hat. Umgibt man nun die Flamme einer solchen Lampe von allen Seiten mit einem Drahtgeflechte von Eisen oder Kupfer, so dass die explodirende Luft der Grube nur durch das Geflechte hindurch mit der Flamme in Berührung kommen kann, so kann nur die Luft innerhalb des Drahtgeflechtes explodiren, was wegen der geringen Menge durchaus gefahrlos ist; denn das Metallgeflechte entzieht dem Gas, welches innerhalb desselben brennt, so viel Wärme, dass das ausserhalb des Geflechtes befindliche Gas nicht mehr die zu seinem Verbrennen erforderliche Temperatur erhalten, mithin das Gas der ganzen Grube nicht abbrennen kann. Eine solche mit einem Drahtgeflechte umgebene Lampe hat man daher eine *Sicherheitslampe* genannt. In der That wird die Gefahr einer Explosion durch solche Lampen mit völliger Sicherheit abgewendet, da ein solches in Steinkohlengruben vorkommende explosive Gasgemenge nie in hohem Grade entzündlich ist, und daher leicht so stark abgekühlt wird, dass es sich nicht entzünden kann. — Brennbare Gase können auch durch beigemengte gasförmige Körper so weit abgekühlt werden, dass sie nicht mehr zu brennen vermögen; daher verlöscht brennendes Wasserstoffgas in einem Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Stickgas, in welchem die Menge des Stickgases im Verhältniss zu der des Sauerstoffgases viel grösser ist, als in der atmosphärischen Luft, weil dann das Stickgas zu viel Wärme verschluckt; daher lässt sich ein Gasgemenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, welches das eine oder das andere dieser beiden Gase in sehr grossem Ueberschuss enthält, nicht mehr entzünden. Verschiedene andere Gasarten, wie salzsaures Gas, Fluorsiliciumgas, bringen diese Wirkung schon hervor, wenn sie in weit geringerer Menge beigemengt werden.

Die verschiedene mechanische Vertheilung eines festen Körpers hat oft einen bedeutenden Einfluss auf den Grad der Temperatur, welcher zur Einleitung der Verbrennung erforderlich ist. Sehr auffallend ist dieses bei der Kohle in ihren verschiedenen Zuständen, als Diamant, Graphit, Holzkohle u. s. f. der Fall; die Kohle ist im Allgemeinen um so leichter entzündlich, je geringer ihr specifisches Gewicht, d. h. je poroser sie ist; die durch unterdrücktes Verbrennen von Leinwand erhalte-

ne Kohle ist so leicht entzündlich, dass man sich derselben wie des Schwammes zum Feueranmachen bedient. Metalle, wie Kobalt, Nickel, Eisen, die sonst sehr schwierig brennen, lassen sich in einem solchen Zustand mechanischer Vertheilung erhalten, dass sie bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft sich entzünden; wir werden später noch mehrere Fälle dieser Art kennen lernen.

Charakteristik der Elemente.

Die Wärme-Grade beziehen sich immer auf die 100theilige Thermometer-Skale, auf welcher der Raum zwischen dem Gefrierpunkt und Siedpunkt des Wassers in 100 gleiche Theile getheilt ist; das specif. Gewicht gasförmiger Körper bezieht sich immer auf die atmosphärische Luft, deren specif. Gewicht = 1 gesetzt wird; das specif. Gewicht tropfbar-flüssiger und fester Körper auf das Wasser, dessen specif. Gewicht = 1 gesetzt ist, wo noch überdiess, bei genaueren Bestimmungen, die Temperatur anzugeben wäre.

Wenn man bei permanent gasförmigen Elementen die Materie überhaupt bezeichnen will, so lässt man das Wort „Gas" weg, ungeachtet diese Materie, nur zu Gas expandirt, in isolirtem Zustand dargestellt werden kann. So sagt man: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, wenn man die ponderabele Materie des Sauerstoffgases u. s. f. überhaupt bezeichnen will, welche nur zu Sauerstoffgas expandirt in isolirtem Zustand erhalten werden kann, wohl aber in chemischer Verbindung mit andern Elementen in tropfbar-flüssiger oder fester Form (Wasser, Quecksilberoxyd) erscheint. — Das Wort „Luft" bedeutet atmosphärische Luft, wenn der Zusammenhang nicht auf eine allgemeinere Bedeutung hinweist.

I. Nicht-metallische Elemente.

A) *Nicht-brennbare, nicht-metallische Elemente.*

1) *Sauerstoff* (Sauerstoffgas, Oxygen, Lebensluft).

Permanentes Gas, farblos, durchsichtig, geschmaklos und geruchlos, nicht brennbar. Spec. Gew. = I. 1036. Brennende Körper brennen darinn mit viel grösserer Lebhaftigkeit als in der Luft, und entwickeln dabei viel Licht und

Wärme; Thiere leben darinn, unter übrigens gleichen Umständen, viel länger, als in einem gleichgrossen Raum von Luft; daher auch der Name: *Feuerluft*, *Lebensluft*. Wird, wenn es rein ist, von Phosphor, ohne einen gasförmigen Rückstand zu hinterlassen, gänzlich verschluckt. Wird vom Wasser in geringer Menge absorbirt.

2) *Chlor* (Chlorgas, oxydirt-salzsaures Gas, dephlogistisirt-salzsaures Gas). Bei der gewöhnlichen Temperatur und Druck gasförmig, von Farbe *grünlich-gelb*, daher der Name (χλωρος, grünlich-gelb). Schmeckt unangenehm, riecht stechend und erstickend, bewirkt, eingeathmet, Schnupfen, Kopfweh, sogar Blutspeien. Zerstört in feuchtem Zustand vegetabilische Farben (daher seine Anwendung zum Bleichen), organische Gerüche und Ansteckungsstoffe. Nicht brennbar; ein Wachslicht brennt darinn nur dunkel, mit russender Flamme, fort; dagegen brennen mehrere andere brennbare Körper, wie Phosphor, viele fein zertheilte Metalle (Antimon) in Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei Chlorverbindungen entstehen. Spec. Gew. = 2. 47. Reines Chlorgas wird von Seifensiederlauge gänzlich verschluckt. Löst sich im Wasser zu einer gelben Flüssigkeit. Durch starke Compression und Erkältung lässt sich das Chlorgas zu einer dunkelgrünlichgelben tropfbaren Flüssigkeit von 1. 33 spec. Gew. zusammendrücken.

3) *Brom*. Bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar-flüssig, und zwar bei auffallendem Lichte braunroth, fast schwarz, bei durchfallendem mit hyacinthrother Farbe durchsichtig. Spec. Gew. = 2. 98. Bei — 18° bis 20° feste, gelbbraune, spröde, krystallinisch-blättrige Masse. Siedet bei 47° und verwandelt sich, was sehr charakteristisch ist, in einen *gelbrothen* Dampf. Riecht sehr stark und widrig, daher der Name (βρωμος, Gestank). Wirkt als Dampf eingeathmet dem Chlor ähnlich. Färbt die Haut erst gelb, dann braun; erregt in grösserer Menge auf der Haut heftige Entzündung. Zerstört

vegetabilische Farben, organische Gerüche. Nicht brennbar. Eine brennende Kerze erlischt im Bromdampf, zeigt aber zuvor eine unten grüne, oben rothe Flamme; dagegen verbinden sich mehrere Körper, wie Phosphor, viele Metalle, mit dem Brom schon bei der gewöhnlichen Temperatur unter Feuerentwicklung. — Das Brom löst sich im Wasser zu einer gelbrothen Flüssigkeit.

4) *Jod.* Schwarzgraue, metallisch glänzende, dem Reissblei ähnliche Blättchen, Tafeln oder rhombische Oktaëder. Nur in dünnen Theilen mit rother Farbe durchscheinend. Sehr weich, zerreiblich, pulverisirbar. Spec. Gew. = 4. 948. Schmilzt bei 107°, siedet bei 175° bis 180° und verwandelt sich dabei in schöne violette Dämpfe, (daher der Name: nach ἰοειδής, veilchenfarbig, gebildet) die sich an kälteren Körpern als krystallisirtes Jod verdichten. Hat einen dem Chlor etwas ähnlichen, aber schwächeren Geruch, schmeckt sehr herb und scharf, zerstört Pflanzenfarben nur schwach, färbt Haut und Papier vorübergehend braun. Löst sich in sehr geringer Menge im Wasser zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit.

5) *Fluor.* Ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden, daher sich von seinen Eigenschaften nichts sagen lässt. Man hat aber alle Ursache, anzunehmen, dass ein solcher Körper existirt, der mit Wasserstoff die der Chlorwasserstoffsäure in manchen Beziehungen analoge Flusssäure (Fluorwasserstoffsäure) bildet.

6) *Stickstoff* (Stickgas, gaz azote). Permanentes Gas, farblos, durchsichtig, geschmaklos und geruchlos. Nicht brennbar, unterhält nicht das Verbrennen brennender Körper. Etwas leichter als atm. Luft. Spec. Gew. = 0. 9691. In seinem gasförmigen Zustand verbindet sich der Stickstoff unter den gewöhnlichen Umständen mit fast keinem andern Körper, und unterscheidet sich durch diesen Mangel an Verbindbarkeit von andern Gasarten, die, wie z. B. das koh-

lensaure Gas, auch nicht brennbar sind, und das Verbrennen brennender Körper gleichfalls nicht unterhalten, aber mit vielen Körpern Verbindungen eingehen. — Das Stickgas lässt sich einige Zeit einathmen, ohne jedoch für sich allein zur Respiration dienlich zu seyn. Wird vom Wasser nur in geringer Menge verschluckt.

B) *Brennbare, nicht-metallische Elemente.*

1) *Wasserstoff* (Wasserstoffgas, gas hydrogène).

Permanentes Gas, farblos, geschmaklos und in reinem Zustand auch geruchlos, brennt bei erhöhter Temperatur an der Luft und bildet dabei Wasserdampf, unterhält aber nicht das Brennen brennender Körper. Spec. Gew. = 0. 0689, mithin $14\frac{1}{2}$ mal leichter als atmosphärische Luft und überhaupt der leichteste ponderabele Körper. Lässt sich einige Augenblicke ohne Gefahr einathmen, bringt aber zuletzt Ohnmacht hervor. Das Wasserstoffgas ist rein, wenn es mit der Hälfte seines Volumens Sauerstoffgas gemengt und entzündet nichts als Wasser bildet. — Vom Wasser wird das Wasserstoffgas nur in sehr geringer Menge verschluckt.

2) *Kohlenstoff.* Zeigt in seinen verschiedenen Zuständen höchst merkwürdige Verschiedenheiten, wie sie kein anderes Element darbietet. Die Eigenschaften, welche dem Kohlenstoff überhaupt, er mag in was immer für einem Zustand sich befinden, zukommen, sind: Er ist fest, geschmaklos und geruchlos, unschmelzbar, und bei abgehaltenem Zutritt der Luft nicht verflüchtigbar, oder er gehört doch jedenfalls zu den am schwierigsten schmelzbaren und verflüchtigbaren Substanzen. Entzündet sich in der Luft oder im Sauerstoffgas bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur und brennt, wobei sich eine unter den gewöhnlichen Umständen gasförmige Säure, die Kohlensäure erzeugt. Er ist im Wasser ganz unauflöslich.

Der Kohlenstoff ist in seinem Zustand als Diamant, ein fester, farbloser, durchsichtiger Körper, der in regelmässigen Oktaëdern und deren Abänderungen krystallisirt, von 3.'5 spec. Gew. Der Diamant ist der härteste bekannte Körper, bricht das Licht sehr stark, hat einen eigenthümlichen Glanz, leitet die Elektricität nicht, entzündet sich in atmosphärischer Luft erst bei einer weit höheren Temperatur als gemeine Kohle. — Die übrigen Arten des Kohlenstoffs stellen sämmtlich eine schwarze, undurchsichtige, bisweilen metallisch glänzende, nicht besonders harte, oder weiche Substanz dar, welche die Elektricität leitet. Sie entzünden sich an der Luft leichter als Diamant, zeigen aber unter sich in dieser Beziehung bedeutende Verschiedenheiten, die von ihrer Dichtigkeit abhängen. — Der Kohlenstoff zeigt, aber blos in gewissen Zuständen, noch andere höchst merkwürdige Eigenschaften, wie die, vegetabilische Farbstoffe, verschiedene durch Fäulniss gebildete Stoffe mit sich zu verbinden, Gasarten zu verschlucken.

3) *Bor.* Fester, dunkelgrünlich-brauner, undurchsichtiger, zerreiblicher, geschmakloser und geruchloser Körper, der bei abgehaltenem Luftzutritt in der heftigsten Weissglühhitze weder schmilzt noch verdampft, und an der Luft bei erhöhter Temperatur zu einer unter den gewöhnlichen Umständen festen Säure, der Borsäure, verbrennt. — Das Bor löst sich in frisch bereitetem und nicht geglühtem Zustand in reinem Wasser mit grünlichgelber Farbe auf.

4) *Silicium* (Kiesel). Fester, dunkelbrauner, glanzloser, stark schmutzender und stark an das Glas sich hängender, unschmelzbarer, die Elektricität nicht leitender Körper, der, in ungeglühtem Zustande, bei erhöhter Temperatur an der Luft zu einer weissen, festen, geschmaklosen, im Wasser unter den gewöhnlichen Umständen unlöslichen Säure, der Kieselsäure (Kieselerde), verbrennt. — Das Silicium ist im Wasser unauflöslich.

5) *Phosphor.* Blassgelber, durchscheinender, fettig glänzender Körper, der in Rhomboidaldodekaëdern krystallisirt erhalten werden kann. Spec. Gew. = 1.7 bis 1.77. Bei gewöhnlicher Temperatur fest, von Wachsconsistenz; schmilzt bei 45° zu einer ölartigen Flüssigkeit, die bei 250° bis 290° ins Sieden kommt, wobei der Phosphor in Dampf sich verwandelt, der sich in der Kälte wieder zu festem Phosphor verdichtet. Geruch: knoblauchartig, Geschmak: scharf, widerlich; bringt innerlich genommen die heftigste Magenentzündung hervor. Höchst brennbar; brennt an der Luft, schon bei der gewöhnlichen Temperatur, langsam, unter schwacher, nur im Dunklen bemerkbarer Lichtentwicklung (daher der Name: Phosphor, Lichtträger) und unter geringer Wärmeentwicklung zu phosphoriger Säure; bei höherer Temperatur verbrennt er dagegen rasch, in der Luft mit gelbem, in Sauerstoffgas mit blendend weissem Licht unter Bildung einer in weissen Flocken erscheinenden, im Wasser leichtlöslichen Säure, der Phosphorsäure. — Der Phosphor ist im Wasser unauflöslich.

6) *Schwefel.* Spröder, zerbrechlicher, durchsichtiger oder durchscheinender Körper, von blassgelber ins Grüne sich ziehender Farbe, in spitzen rhombischen Oktaëdern oder aber in schiefen rhombischen Säulen krystallisirbar, von 1. 99 bis 2. 086 spec. Gewicht. Schmilzt bis über 111° erhitzt zu einer gelben, durchsichtigen, ölartigen Flüssigkeit. Fängt bei 170° an, braun und dickflüssig zu werden und wird, etwas über 200° erhitzt, so dickflüssig, dass man das denselben enthaltende Gefäss umkehren kann, ohne dass etwas herausfliesst. Wird er in diesem dickflüssigen Zustand in Wasser gegossen, so bleibt er lange weich und nimmt, nach dem Festwerden, seine frühere gelbe Farbe wieder an. Dieser braune, weiche Schwefel ist von dem gelben, festen, chemisch nicht verschieden. Bis 316° erwärmt siedet der Schwefel und verwandelt sich in einen pomeranzfarbenen Dampf, der sich an kältere Körper krystallisirt

anlegt. Der Schwefel ist geruchlos, ausser, wenn er gerieben wird; von sehr schwachem, eigenthümlichem Geschmak. Leitet nicht die Elektricität, wird durch Reiben stark elektrisch. Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit blauer, in Sauerstoffgas mit blendender violetter Flamme zu einer unter den gewöhnlichen Umständen gasförmigen, stark riechenden Säure, der schwefligen Säure. — Der Schwefel ist im Wasser unauflöslich.

7) *Selen.* Spröde, nicht harte, leicht zu ritzende und zu pulvernde Substanz von muschligem oder körnigem Bruch. In vertheilter Gestalt dunkelroth, bei zusammenhängender Oberfläche bleigrau, von Metallglanz. Spec. Gew. = 4. 3. In dünnen Lagen mit rubinrother Farbe durchscheinend. Wird in der Wärme weich, bei höherer Temperatur ganz flüssig, bleibt beim Erkalten lange weich und lässt sich in elastische Fäden ziehen. Siedet unter der Glühhitze und verwandelt sich in einen gelben Dampf, der sich in engen Gefässen zu metallisch-glänzenden Tropfen, in weiten zu scharlachrothen Blumen, an der Luft zu einem rothen Nebel verdichtet. Leitet schlecht die Wärme, nicht die Elektricität, wird dagegen durch Reiben elektrisch. Verbrennt, aber nur bei stärkerem Erhitzen, unter Entstehung eines durchdringenden Rettiggeruchs, an der Luft mit röthlichblauer, in Sauerstoffgas mit unten weisser, oben blaugrüner Flamme, zu Oxyd und Säure. — Das Selen ist im Wasser unauflöslich.

II. Metallische Elemente.

A) *Brennbare Metalle, und zwar solche, welche sich mit dem Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur verbinden, und deren auf diese Weise erhaltene Sauerstoffverbindungen durch blosse Einwirkung der Wärme nicht in Metall und Sauerstoffgas sich zersetzen; unedle Metalle.*

Kalium. Natrium. Lithium. Baryum. Strontium. Calcium. Magnesium. Aluminium. Glycium. Yttrium. Cerium.

Zirconium. Thorium. Titan. Tantal. Wolfram. Molybdän. Chrom. Vadan. Arsenik. Antimon. Tellur. Uran. Wissmuth. Zink. Kadmium. Zinn. Blei. Mangan. Eisen. Kobalt. Nickel. Kupfer. Osmium.

B) *Brennbare Metalle, und zwar solche, die nur bei einer gewissen, bestimmten Temperatur brennbar sind, deren Verbindungen mit Sauerstoff aber durch Einwirkung einer höheren Temperatur wieder in Metall und Sauerstoffgas zersetzt werden; den edlen sich anschliessende Metalle.*

Quecksilber. Palladium. Rhodium.

C) *Nicht brennbare Metalle, d. h. solche, welche sich mit dem Sauerstoff der Luft bei keiner Temperatur verbinden; edle Metalle.*

Silber. Gold. Platin. Iridium.

Es würde überflüssig seyn, diese vielen Metalle hier einzeln zu charakterisiren, da sie eine sehr grosse Analogie unter einander zeigen. Einige von ihnen, wie Arsenik, Tellur, reihen sich durch die Aehnlichkeit ihrer chemischen Verhältnisse an gewisse nicht metallische Elemente an. Es mag hinreichen, zu wiederholen, dass Undurchsichtigkeit, eigenthümlicher Glanz, grosse Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität, charakteristische Eigenschaften der Metalle sind. Einige sind dehnbar, andere spröde, einige sind leicht schmelzbar oder leicht verdampfbar, andere schwerschmelzbar. Die meisten Metalle sind bedeutend schwerer als Wasser, und man theilt sie in zwei grosse Haufen: in *leichte Metalle* und in *schwere Metalle* ab. Das spec. Gew. der leichten Metalle liegt im Allgemeinen zwischen 0.860 und 5.000, das der schweren zwischen 5.900 und 22.000. — Diese Eintheilung würde an sich keinen Werth haben, da sie durchaus willkührlich ist; sie hat aber wirklich Werth, denn sie gründet sich eigentlich nicht sowohl auf das Verhältniss der specifischen Schwere, welches

man blos aus dem Grunde berücksichtigt, um die Sache kürzer zu bezeichnen, als vielmehr darauf, dass die leichten Metalle in Verbindung mit Sauerstoff zwei besondere Abtheilungen von Verbindungen, nemlich die *Alkalien* und *Erden* bilden, welche, wie bald ausführlicher gezeigt werden soll, von den Verbindungen, die die schweren Metalle mit Sauerstoff bilden, den sogenannten *eigentlichen Metalloxyden* oder *schweren Metalloxyden* unterschieden werden. Die Alkalien und Erden zeigen sich von den schweren Metalloxyden namentlich darinn verschieden, dass in ihnen der Sauerstoff mit dem Metall viel inniger verbunden ist als in den schweren Metalloxyden, und es ist in manchen Fällen bequem, durch die Worte: „leichtes Metall" kurz andeuten zu können, dass von einem Metall aus der Abtheilung der Alkalien oder Erden die Rede ist. Wie untergeordnet übrigens das Verhältniss der specifischen Schwere in Beziehung auf das ist, was eigentlich durch die Benennung: „leichtes oder schweres Metall" bezeichnet werden soll, erhellt schon daraus, dass man das specifische Gewicht mehrerer leichten Metalle noch gar nicht kennt, und dass z. B. das Thorium, dessen Oxyd, die Thorerde, ein spec. Gewicht von 9.402 hat, der Eigenschaften dieses Oxyds wegen zu den leichten Metallen gerechnet wird, ungeachtet es höchst wahrscheinlich viel schwerer ist als viele Metalle, die man zu den schweren zählt.

Das *Wesen der Chemie* besteht nun also darinn, die Verbindungen kennen zu lernen, welche jedes dieser Elemente mit jedem andern, jeder aus zwei oder mehreren Elementen zusammengesetzte Körper mit andern Elementen oder mit andern, aus mehreren Elementen zusammengesetzten Körpern bildet; die Umstände kennen zu lernen, unter welchen alle diese Verbindungen erfolgen, unter welchen die verbundenen Elemente wieder von einander getrennt werden können; kurz alle mögliche gegenseitige Verhältnisse der Elemente, so wie der aus Elementen zusammengesetzten Körper, insofern sie sich auf Verbindung und Trennung beziehen; die Gesetze kennen zu lernen, welchen diese Verbin-

dungen gehorchen; endlich, wenn es möglich wäre, die Ursache, welche diese Verbindungen hervorbringt, d. h. die Ursache der Affinität selbst aufzufinden, oder sie wenigstens auf andere bekannte Erscheinungen zurückzuführen.

Insofern man bei dem Studium der Chemie gewisse besondere Zwecke im Auge hat, gibt man ihr besondere Namen; so wird in der *technischen Chemie* dasjenige herausgehoben, was für das gemeine Leben, für Künste und Gewerbe vorzüglich wichtig ist; in der *pharmaceutischen Chemie* das, was den Arzt vorzüglich interessirt. In der *analytischen Chemie* werden die Regeln angegeben, nach welchen die in der Natur vorkommenden oder auch die durch Kunst hervorgebrachten zusammengesetzten Körper in ihre Bestandtheile zerlegt werden, mithin diejenigen Verhältnisse der Körper herausgehoben, welche für die Methoden, durch welche die Körper von einander getrennt werden, von besonderer Wichtigkeit sind u. s. f.

Nähere Angabe der Bedingungen, unter welchen eine chemische Verbindung zweier Körper überhaupt möglich wird.

1) Die erste wesentliche Bedingung, unter welcher die Affinität, welche zwischen zwei Körpern statt findet, in Thätigkeit gesetzt wird, unter welcher also eine chemische Verbindung zwischen zwei Körpern möglich wird, ist, wie wir schon gesehen haben, die, dass diese Körper in *unmittelbare Berührung* mit einander gebracht werden; befinden sie sich in einer messbaren, wenn auch noch so geringen Entfernung von einander, so ist eine Verbindung derselben unmöglich.

2) Eine zweite, minder wesentliche Bedingung ist die, dass nicht *beide* Körper fest seyen. *Corpora non agunt nisi fluida.* Diese Bedingung folgt zum Theil aus der ersten; denn bei festen Körpern ist wegen der Unbeweglichkeit der Theile die Berührung nur eine sehr unvollkommene.

In der That sind die Fälle höchst selten, dass zwei feste Körper sich mit einander verbinden.

Uebrigens ist in manchen Fällen schon ein gewisser Grad von Weichheit des einen festen Körpers, womit eine Verschiebbarkeit der Theile desselben gegeben ist, hinreichend, um die Verbindung desselben mit einem andern festen Körper möglich zu machen. — So verbindet sich eine mit Kohlenpulver umgebene Eisenstange, bei längerem Rothglühen, ihrer ganzen Masse nach mit Kohle und wird in Stahl verwandelt; bei dieser Temperatur wird aber das Eisen weich, seine Theile werden gegen einander verschiebbar, und es ist anzunehmen, dass das zunächst mit der Kohle in Berührung befindliche Eisen mit dieser sich verbinde, und sie allmählig an die entfernteren Eisentheile abgebe.

Während aber in der Regel wenigstens der eine der sich mit einander verbindenden Körper flüssig seyn muss, wenn eine Verbindung wirklich erfolgen soll, so folgt keineswegs umgekehrt, dass wenn der eine der beiden Körper flüssig ist, und zwar entweder tropfbar- oder elastisch-flüssig, eine Verbindung auch nothwendig erfolgen müsse; vielmehr sind die Fälle nicht selten, wo die Verbindung entweder gar nicht, oder erst bei höherer oder niedererer Temperatur erfolgt, wenn entweder blos der eine Körper flüssig, oder sogar, wenn beide flüssig sind. — So lässt sich das elastisch-flüssige Chlor mit dem elastisch-flüssigen Sauerstoffgas und mit der festen Kohle direct gar nicht verbinden; Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, Sauerstoffgas und Kohle, geschmolzener Schwefel und Eisen, verbinden sich erst bei höheren Temperaturen; in einer Röhre eingeschlossenes tropfbar-flüssiges Chlor und Wasser verbinden sich bei + 38° nicht, sondern bilden zwei mit einander nicht mischbare distincte Flüssigkeiten; erst bei einer niedereren Temperatur verbinden sie sich zu einem festen Körper (Chlorhydrat). — Das Sonnenlicht vertritt bisweilen die Stelle der Glühhitze; Chlor und Wasserstoffgas z. B., welche sich in der Glühhitze mit einander verbinden, verbinden sich auch augenblicklich bei Einwirkung des Sonnenlichts unter Explosion. Verschie-

dene feste Körper, besonders feinzertheilte Metalle, wie z. B. Platin, ersetzen ebenfalls bisweilen eine höhere Temperatur, indem sie eine Verbindung gasförmiger Körper bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur bewirken, die sonst nur in der Glühhitze erfolgt. — So verbinden sich, unter ihrem Einfluss, bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser, Kohlenoxydgas und Sauerstoffgas zu Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas im Maximum der Kohle (ölbildendes Gas) mit Sauerstoffgas zu Kohlensäure und Wasser, jedoch erst bei + 300°. — Das Durchschlagen elektrischer Funken bewirkt in einigen Fällen eine Verbindung gasförmiger Körper, die weder durch hohe Temperatur, noch durch Licht oder den Einfluss fester Körper hervorgebracht werden kann; so verbinden sich Sauerstoffgas und Stickgas zu Salpetersäure beim Durchschlagen elektrischer Funken, während bei der gewöhnlichen Temperatur die Verbindung nicht erfolgt und die Salpetersäure in der Glühhitze in Sauerstoffgas und Stickgas zersetzt wird.

Da die Körper in unmittelbare Berührung mit einander gebracht werden müssen, wenn sie sich mit einander verbinden sollen, so versteht es sich gewissermassen von selbst, dass Alles, was diese Berührung vermehrt, auch die Aeusserung der Affinität begünstigen müsse; daher wird sich der pulverisirte feste Körper leichter mit einem andern flüssigen Körper verbinden, als der nicht pulverisirte; daher wird Wärme die Affinität eines festen Körpers unterstützen, insofern sie diesen Körper in einen weichen oder tropfbar-flüssigen Zustand versetzt und dadurch die Berührungspunkte vermehrt, und insofern sie die Cohäsion des festen Körpers vermindert, eine Kraft, die jedenfalls durch die Affinität überwunden werden muss.

Die Theile der elastisch-flüssigen Körper sind im höchsten Grade beweglich, und es fehlt daher nicht an Berührungspunkten, wenn solche Körper mit andern Verbindungen eingehen sollen; ja es findet sogar, wenn diese andern Körper ebenfalls elastisch-flüssig sind, eine völlige gegenseitige Durchdringung, selbst unter den ungünstigsten Um-

ständen statt und zwar bei völligem Mangel an Affinität. — Wenn man zwei Flaschen, von denen die eine mit Wasserstoffgas, die andere mit dem 22 mal schwereren kohlensauren Gas gefüllt ist, durch eine Röhre so mit einander luftdicht verbindet, dass die Flasche mit Wasserstoffgas oben, die mit kohlensaurem Gas unten sich befindet, so findet man, dass nach einigen Wochen, während welcher Zeit die Flaschen weder einer Erschütterung noch einer Temperatur-Veränderung ausgesetzt waren, *beide* Flaschen eine relativ gleich grosse Menge von kohlensaurem Gas und von Wasserstoffgas enthalten, ungeachtet diese beiden Gasarten keine chemische Verbindung mit einander einzugehen vermögen. Bei den mechanisch gemengten Gasarten lassen sich daher die heterogenen Theile durch die Sinne nicht unterscheiden. Ein Maass Stickgas bildet mit 1 Maass Sauerstoffgas 2 Maasse Salpetergas, aber durch ein blosses Mengen von Stickgas und Sauerstoffgas erhält man kein Salpetergas. Eine Flasche, die mit einem Gemenge von 1 Maass Stickgas und 1 Maass Sauerstoffgas gefüllt ist, enthält dieselbe Menge von Sauerstoffgas und Stickgas, wie eine gleich grosse mit Salpetergas gefüllte Flasche; die Gase beider Flaschen sind vollkommen durchsichtig, farblos, die specifischen Schweren beider sind die gleichen, und dennoch unterscheidet sich das Gas der ersten Flasche als ein blosses mechanisches Gemenge sehr wesentlich von dem Gas der zweiten Flasche als einer chemischen Verbindung. Das Gas der ersten Flasche verändert sich in Berührung mit der Luft nicht; das der zweiten Flasche dagegen bildet an der Luft rothe Dämpfe, indem sich das Salpetergas mit dem Sauerstoff der Luft zu salpetriger Säure verbindet; Phosphor verbrennt in dem Gas der ersten Flasche bei der gewöhnlichen oder doch bei wenig erhöhter Temperatur langsam, ohne bedeutende Licht- und Wärme-Entwicklung zu phosphoriger Säure, während er im Salpetergas bei dieser Temperatur nicht brennt, und sogar, wenn er in schwachbrennendem Zustand hineingebracht wird, darinn erlischt, weil es ihm nicht so leicht wird, die Affinität, durch welche der Stickstoff und Sauerstoff in dem Salpetergas verbunden sind, zu überwinden und sich den Sauerstoff des letzteren anzueignen u. s. f.

Wir haben an dem eben angeführten Beispiel gesehen,

dass Körper, die selbst eine ziemlich bedeutende Verwandtschaft zu einander haben, im gasförmigen Zustand sich gegenseitig durchdringen können, ohne desswegen eine chemische Verbindung mit einander einzugehen. Die starke Repulsion, welche die einzelnen Theile gasförmiger Körper gegen einander ausüben, legt sehr oft der chemischen Verbindung ein unübersteigliches Hinderniss in den Weg; man sucht daher in solchen Fällen durch Erkältung und verstärkten äussern Druck das Band zu schwächen, welches zwischen dem Körper und dem Wärmestoff im gasförmigen Zustand besteht. So lässt sich z. B. kohlensaures Gas in der Kälte und bei verstärktem Druck in viel grösserer Menge mit Wasser verbinden, als bei gewöhnlicher Temperatur und Druck, und im leeren Raum entweicht alles Gas. Eine merkwürdige, *noch nicht* genügend erklärte Anomalie zeigt der Phosphor in *seinem* Verhalten zu dem Sauerstoffgas. Der Phosphor verbindet sich mit dem Sauerstoff des reinen Sauerstoffgases bei der gewöhnlichen Temperatur nicht; erst bei + 27° erfolgt diese Verbindung unter schwacher Wärme- und Licht-Entwicklung, welche letztere nur im Dunkeln bemerkbar ist. Wird dagegen Sauerstoffgas durch verminderten äusseren Druck verdünnt, womit offenbar eine Verminderung der Berührungspunkte des Sauerstoffgases mit dem Phosphor gegeben ist, so erfolgt die Verbindung schon bei der gewöhnlichen Temperatur, die desswegen auch in der atmosphärischen Luft, in welcher die Verdünnung des Sauerstoffgases durch das beigemengte Stickgas bewirkt wird, bei der gewöhnlichen Temperatur vor sich geht.

Einige gasförmige Körper verbinden sich mit gasförmigen oder festen erst bei höherer Temperatur, ohne dass gerade durch diese erhöhte Temperatur die Cohäsion des festen Körpers vermindert und dadurch ein von der Affinität zu überwindendes Hinderniss weggeräumt würde; so das Sauerstoffgas mit dem Wasserstoffgas und mit der auch bei hoher Temperatur ganz starren Kohle. Durch die Hitze wird vielmehr die Repulsion der Gase und dadurch eine der Affinität entgegenwirkende Kraft verstärkt. Aber es ist hiebei zu erwägen, dass

die Affinität zwischen Sauerstoff und Wasserstoff und zwischen Sauerstoff und Kohle, die bei der gewöhnlichen Temperatur zu schlafen scheint, erst durch höhere Temperatur erweckt wird und dann mit einer solchen Energie auftritt, dass es ihr nicht schwer wird, die durch diese höhere Temperatur verstärkten entgegenwirkenden Kräfte zu überwinden. Besonders aber wird die Verbindung eines gasförmigen Körpers mit einem gasförmigen oder festen sehr oft dadurch möglich gemacht, dass man den gasförmigen Körper in dem Augenblick, in welchem er aus einer festen oder tropfbarflüssigen Verbindung sich zu entwickeln und Gasform anzunehmen bereit ist, in seinem *status nascens*, wie man dieses auszudrücken pflegt, mit dem Körper, mit welchem er sich verbinden soll, sey dieser nun ein gasförmiger, tropfbar-flüssiger oder fester, in Berührung treten lässt. Häufig wird dann die, selbst unter diesen günstigen Umständen oft schwache Affinität noch unterstützt durch die Gegenwart eines dritten Körpers, welcher zu der Verbindung, die entstehen soll, Affinität hat. — Wir werden später eine Menge Fälle von Verbindungen kennen lernen, welche auf die angeführte Weise hervorgebracht werden können, und welche, wenn die sich verbindenden Körper nur wenig Affinität zu einander haben, wegen des Hindernisses, das die Repulsion der gasförmigen Körper dieser schwachen Affinität in den Weg legt, direct nicht entstehen können. Ich will hier nur einige Beispiele anführen. — Das Chlor hat zu dem Stickstoff sehr wenig Affinität und eine Verbindung von Chlor und Stickstoff kann direct nicht hervorgebracht werden. Lässt man aber Chlorgas auf ein im Wasser gelöstes Ammoniaksalz (eine Verbindung, welche aus Ammoniak, das aus Stickstoff und Wasserstoff besteht, und aus einer Säure zusammengesetzt ist,) einwirken, so verbindet sich ein Theil Chlor mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Chlorwasserstoffsäure, welche frei wird, und der Stickstoff dieses Ammoniaks tritt in seinem *status nascens* mit einem andern Theil Chlor zu Chlorstickstoff in Verbindung, welcher, als ein ölartiger Körper, in der Flüssigkeit zu Boden sinkt. Hier wird

die Bildung des Chlorstickstoffs nicht einmal durch die Gegenwart eines Körpers begünstigt, zu welchem derselbe Affinität hat. Da das Chlor zu dem Stickstoff nur sehr wenig Affinität hat, so wird das Band zwischen Chlor und Stickstoff durch verschiedene Veranlassungen, wie durch Temperaturerhöhung, durch Körper, die zum Chlor Affinität haben u. s. f., leicht zerrissen; entweder nehmen beide Körper, oder der Stickstoff allein, plötzlich Gasform, gewöhnlich unter äusserst heftiger Explosion an. — Der Stickstoff hat zu dem Sauerstoff eine nicht bedeutende Affinität, und diese Körper lassen sich, wenn beide gasförmig sind, weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur mit einander verbinden. Werden aber tropfbar-flüssige oder feste stickstoffhaltige Verbindungen (thierische Substanzen), welche bei einer freiwilligen Zersetzung Stickgas entwickeln würden, dem Sauerstoffgas oder der atmosphärischen Luft dargeboten, so tritt der Stickstoff in seinem *status nascens* mit dem Sauerstoff zu Salpetersäure zusammen, wenn zugleich eine stärkere Salzbasis (Kalk) gegenwärtig ist, welche durch ihre Affinität zu der zu bildenden Salpetersäure, die Bildung dieser Säure begünstigt.

Einfache Stoffe (Elemente) zeigen in der Regel *nur zu einfachen*, nicht auch zu zusammengesetzten Stoffen Affinität; zusammengesetzte Stoffe zeigen die stärkste Affinität zu andern zusammengesetzten Stoffen, welche *auf derselben Stufe der Zusammengesetztheit* sich befinden, wiewohl sie sich auch bisweilen mit zusammengesetzten Stoffen, welche auf einer höheren oder niedereren Stufe der Zusammengesetztheit stehen, verbinden können. — So können sich namentlich die Metalle mit den Säuren und Salzbasen, welches zusammengesetzte Körper sind, nicht verbinden, sie zeigen nur zu andern einfachen Stoffen Affinität; die Säuren und Salzbasen aber, welche auf der gleichen Stufe der Zusammengesetztheit stehen, zeigen sehr grosse Affinität zu einander; ebenso zeigen die aus Säuren und Salzbasen zusammengesetzten Salze oft noch eine bedeutende Affinität zu einander, indem sie sich zu Doppelsalzen verbinden. Das Wasser bildet mit Stoffen, die auf der gleichen Stufe der Zusammengesetztheit stehen, d. h. die, wie es

selbst, aus 2 Elementen bestehen, im Allgemeinen die innigsten Verbindungen; weniger innige Verbindungen bildet es mit Stoffen, die um eine oder zwei Stufen höher zusammengesetzt sind. So bildet es mit Kali eine sehr innige Verbindung, die durch Glühhitze nicht zersetzt wird; mit schwefelsaurem Natron, so wie mit wasserfreiem Alaun (einer Verbindung von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Alaunerde), eine viel losere Verbindung, die schon durch mässiges Erhitzen wieder getrennt wird. Wir werden später wasserhaltende Zusammensetzungen kennen lernen, welche eine Portion Wasser mit geringerer, eine andere mit grösserer Kraft verbunden enthalten. — Die Fälle, in welchen ein einfacher Stoff mit einem zusammengesetzten sich verbindet, sind höchst selten; so verbindet sich Chlor und Brom mit Wasser, Chlor mit Kohlenoxydgas, Kohlenstickstoff (Cyan) mit den meisten einfachen Stoffen. Die Verbindungen des Chlors und Broms mit Wasser stehen in der That als Verbindungen einfacher Körper mit einem zusammengesetzten sehr isolirt da; nicht so die Verbindungen des Chlors mit Kohlenoxydgas und des Cyans mit einfachen Stoffen. Das Chlorkohlenoxydgas ist nemlich eine dem kohlensauren Gas, welches mehr Sauerstoff als das Kohlenoxydgas enthält, ähnliche Verbindung, in welcher das dem Sauerstoff analoge Chlor einen Theil des Sauerstoffs der Kohlensäure gleichsam vertritt, und das Cyan erscheint in jeder Beziehung, wie wir später ausführlicher sehen werden, als ein dem Chlor und den dem Chlor verwandten Elementen analoger Körper, welcher in allen seinen Verbindungen gleichsam als Element auftritt. — Da sich, wie wir bald sehen werden, die Elemente in der Regel in mehr als Einem Verhältniss mit einander verbinden können, z. B. a mit b und a mit 2 b u. s. f., so kann man, insofern das zweite b sich mit a + b verbindet (Sauerstoff mit Kohlenoxydgas zu kohlensaurem Gas) allerdings sagen, dass ein Element (a) sich mit einem zusammengesetzten Körper (a + b) verbinde; aber die Thatsache bleibt demungeachtet, sehr wenige Ausnahmen abgerechnet, stehen, dass sich ein Element nicht mit einem, aus zwei von ihm verschiedenen Elementen zusammengesetzten, Stoff d. h. dass

sich das Element a nicht mit der aus den Elementen b und c bestehenden Verbindung b c verbinden kann.

Wenn sich zwei oder mehrere Stoffe chemisch mit einander verbinden, ohne dass dabei eine vorher bestandene chemische Verbindung aufgehoben wird, so hat man die Kraft, welche die Verbindung bewirkt, *affinitas compositionis* genannt; z. B. Schwefelsäure, Alaunerde, Kali und Wasser, welche sich zu krystallisirtem Alaun verbinden. — Lässt sich mit einem Körper a ein Körper b verbinden, nicht aber ein Körper c, und wird dieser Körper c mit a dadurch verbindbar, dass man ihn zuvor mit b verbindet, so nennt man dieses *Affinitas approprians* (aneignende, vermittelnde Verwandtschaft); Alaunerde z. B., welche sich nicht mit Wasser verbinden lässt, wird dadurch mit Wasser verbindbar, dass man dieses zuvor mit Schwefelsäure verbindet. — Ist weder b noch c, jedes einzeln für sich, dagegen die Verbindung b c mit a verbindbar, so nannte man dieses *affinitas producta*; Kohlenstoff und Stickstoff sind für sich nicht mit Kalium verbindbar; dagegen verbindet sich der Kohlenstickstoff (Cyan) mit Kalium zu Cyankalium; ebenso verbinden sich Kohlenstoff und Sauerstoff für sich nicht mit Ammoniak, wohl aber, nachdem sie sich vorher mit einander zu Kohlensäure verbunden haben.

Die Benennung: *Wahlverwandtschaft, Attractio electiva, affinitas electiva* bezieht sich auf die Trennung verbundener Körper durch die Affinitäten neu hinzukommender Körper. Man unterscheidet in dieser Beziehung die *affinitas electiva simplex, duplex und multiplex*; *einfache, doppelte und mehrfache Wahlverwandtschaft*.

Wenn die Verbindung a b durch den Körper c so zersetzt wird, dass entweder a c oder b c entsteht und im ersteren Fall b, im letzteren a in Freiheit gesetzt wird, oder dass, wenn c in hinreichender Menge vorhanden ist, a c und b c zugleich entstehen, so nennt man dieses *einfache*

Wahlverwandtschaft. Es ist hiebei gleichgültig, ob einfache Stoffe (Elemente) oder zusammengesetzte mit einander in Conflict treten, wenn nur diese letzteren bei dieser gegenseitigen Einwirkung nicht zersetzt werden. — So wird Schwefel-Quecksilber durch Eisen in Schwefeleisen und in Quecksilber, kohlensaurer Kalk durch Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk und Kohlensäure, Schwefelblei durch Chlor in Chlorblei und Chlorschwefel zersetzt.

Wenn zwei binäre Verbindungen ihre Bestandtheile gegenseitig austauschen, so nennt man dieses *doppelte Wahlverwandtschaft,* wobei es wiederum gleichgültig ist, ob diese binären Verbindungen aus einer Verbindung von Elementen oder von bereits zusammengesetzten Körpern hervorgegangen sind, wenn nur diese letzteren bei der gegenseitigen Einwirkung nicht selbst zersetzt werden, und daher gleichsam als Elemente betrachtet werden können. — So wird Chlorquecksilber und Schwefelantimon in Chlorantimon und Schwefelquecksilber, schwefelsaures Kali durch salpetersauren Baryt in schwefelsauren Baryt und salpetersaures Kali zersetzt. — Wenn bei mehr als 5 Stoffen, die mit einander in Conflict treten, immer je 2 Stoffe sich mit einander verbinden und auf diese Weise mehr als zwei Verbindungen entstehen, so wird dieser übrigens selten vorkommende Fall, durch die Benennung: *mehrfache Wahlverwandtschaft* bezeichnet. — So zersetzt sich essigsaures Bleioxyd (das Bleioxyd besteht aus Blei und Sauerstoff) durch schwefelwasserstoffsaures Kali in essigsaures Kali, Schwefelblei und Wasser.

Sämmtliche Erscheinungen der einfachen, doppelten u. s. f. Wahlverwandtschaft hat man ehemals durch die Annahme einer *verschiedenen Grösse der Affinität* zu erklären gesucht. So nahm man z. B. an, dass wenn a b durch c zersetzt und a c und b entsteht, (einfache Wahlverwandtschaft) dieses desswegen geschehe, weil a zu c eine grössere Affinität als zu b habe; ebenso, dass wenn a b durch c d in a c und b d zersetzt wird, (doppelte Wahlverwandtschaft)

diese Zersetzung desswegen erfolge, weil die Summe der Affinitäten von a zu c und von b zu d grösser sey als die Summe der Affinitäten von a zu b und von c zu d u. s. w. Wir werden später sehen, dass dieser Schluss unrichtig ist, und dass diese Erscheinungen in der Regel von ganz anderen Umständen, als von einer verschiedenen Grösse der Affinität, abhängen.

Verbindungen eines jeden einzelnen Elements mit den übrigen Elementen, nebst Angabe der Darstellung der Elemente.

Von allen Elementen ist der Sauerstoff das verbreitetste; er findet sich in freiem Zustand in der atmosphärischen Luft, alle Lebenserscheinungen sind durch seine Gegenwart in der Luft bedingt; er bildet den Hauptbestandtheil des Wassers, er findet sich in allen organischen Verbindungen, und auch in der starren Erdrinde, so weit wir sie kennen, ist er der verbreitetste Bestandtheil; Gründe genug, die uns bestimmen müssen, dem Sauerstoff vor allen andern Elementen die erste Stelle anzuweisen. Wirklich ist es auch der Sauerstoff, der mit den andern Elementen die mannigfaltigsten Verbindungen eingeht, der ganzen Klassen von Verbindungen gewisse gemeinschaftliche Charaktere aufdrückt. Wir wollen daher zuerst die Natur der Verbindungen betrachten, welche der Sauerstoff sowohl mit den nicht metallischen als mit den metallischen Elementen eingeht.

Verbindungen des Sauerstoffs mit andern Elementen.

Wir haben schon gesehen, dass die grosse Mehrzahl der Elemente brennbar ist, d. h. dass die meisten Elemente sich mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der atmosphärischen Luft *direct* verbinden lassen. Wir werden bald sehen, dass auch die übrigen Elemente, welche nicht vermögen, sich direct mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases zu verbinden, d. h. welche nicht brennbar sind, dennoch auf Umwegen mit dem Sauerstoff verbunden werden können. Betrachten wir nun die Natur der zusammengesetzten Körper, welche durch eine solche directe oder mehr indirecte Verbindung des Sauerstoffs mit andern Elementen entstehen, so stellen sich als die zwei wichtigsten Klassen von Verbindungen diejenigen heraus, die man mit dem Namen *Säuren* und *salzfähige Basen* (Salzbasen) bezeichnet.

Diese beiden Klassen von Verbindungen stehen in einem Gegensatz zu einander, der sich auf die Weise kund gibt, dass wenn sich eine Säure mit einer salzfähigen Basis verbindet, die Eigenschaften, der Säure sowohl als der Basis, sich mehr oder weniger vollkommen in der Verbindung aufgehoben zeigen.

Ob durch die Verbindung des Sauerstoffs mit einem andern Element eine Säure oder eine Salzbasis entstehe, hängt hauptsächlich von der eigenthümlichen Natur dieses Elements, zum Theil jedoch auch von der *bestimmten Menge* des Sauerstoffs ab, mit welcher sich dieses Element verbindet. Es ist in dieser Beziehung bemerkenswerth, dass der Sauerstoff mit den nicht-metallischen Elementen nur entschiedene Säuren und keine einzige entschiedene Salzbasis, überhaupt wenige andere, als saure Verbindungen bildet,

wäh-

während er mit den metallischen Elementen vorzugsweise Salzbasen und weit weniger Säuren bildet. Mangan, Chrom und einige andere Metalle bilden mit einer gewissen Menge von Sauerstoff Salzbasen, mit einer grösseren Menge Sauerstoff, Säuren.

Die *allgemeinen Charaktere* der *Säuren* sind folgende: Sie sind im Wasser gewöhnlich mehr oder weniger auflöslich, bestehen bisweilen nur unter Vermittlung des Wassers, zeigen häufig einen sauren Geschmak, und sind oft wirklich ätzend; verändern Pflanzenfarben häufig, namentlich färben sie blaues Lacmus roth, und zwar verändern sie die Pflanzenfarben auf eine den Salzbasen entgegengesetzte Art, so dass das durch eine Säure geröthete Lacmus durch eine Salzbasis wieder blau wird.

Mit allen *nicht - metallischen* Elementen, mit Ausnahme des Wasserstoffs bildet der Sauerstoff Säuren. Eine Verbindung des Sauerstoffs mit Fluor hat man noch gar nicht hervorbringen können.

Die Anzahl der *metallischen* Sauerstoffsäuren ist beschränkter. Beispiele: Arseniksäure, Chromsäure, Mangansäure.

In den meisten Fällen bildet der Sauerstoff, indem er sich in verschiedenen quantitativen Verhältnissen mit einem und demselben Element verbindet, zwei, drei, und noch mehr Säuren; in einigen Fällen, wie schon bemerkt, eine Salzbasis und eine Säure: es ist daher nöthig, diese verschiedenen Säuren durch eine passende Nomenklatur zu unterscheiden. — Wenn ein Element mit Sauerstoff nur eine einzige Säure bildet (sey es nun, dass es mit Sauerstoff nur eine einzige Verbindung überhaupt, oder mehrere bilde, von denen aber nur eine die Natur einer Säure hat), so bezeichnet man diese Säure auf die Weise, dass man hinter den Wortlaut des Elements oder auch des zusammengesetzten Körpers, aus welchem die Säure gewöhnlich dargestellt wird, das Wort: „Säure“ setzt. — Das Bor oder Boron z. B. bildet

mit Sauerstoff nur eine einzige Verbindung, die saurer Natur ist, und daher Borsäure oder Boronsäure, oder auch, weil man sie aus dem Borax (borsauren Natron) gewöhnlich darstellt, Boraxsäure genannt wird.

Bildet ein Element mit Sauerstoff zwei verschiedene Säuren, so bezeichnet man diejenige, welche die grössere Sauerstoffmenge enthält, auf die angegebene Weise, diejenige aber, welche die geringere Sauerstoffmenge enthält, auf die Art, dass man den Wortlaut des Elements oder des zusammengesetzten Körpers, aus welchem die Säure gewöhnlich dargestellt wird, in „ig" oder auch wohl in „icht" flectirt, und den so flectirten Wortlaut dem Wort „Säure" voransetzt. — So bezeichnen Salpetersäure, Arseniksäure die Verbindungen des Stickstoffs und Arseniks mit der grösseren, salpetrige oder salpetrichte Säure, *) arsenige oder arsenichte Säure die Verbindungen dieser Elemente mit der geringeren Menge von Sauerstoff.

Bisweilen aber trat der Fall ein, dass diejenige saure Verbindung eines Elements mit Sauerstoff, welche die geringere Sauerstoffmenge enthält, früher entdeckt wurde, als die, welche die grössere Sauerstoffmenge enthält; man hatte die erstere Säure zu einer Zeit, als man die Existenz der zweiten nicht ahnete, nach dem Princip bezeichnet, nach welchem man diejenigen Säuren zu bezeichnen pflegt, welche unter den sauren Verbindungen eines Elements mit Sauerstoff die grösste Sauerstoffmenge enthalten, weil nach demselben Princip auch die *einzige* saure Verbindung eines Elements mit Sauerstoff bezeichnet wird. Ohne eine Verwirrung hervorzubringen, hätte man den schon längst recipirten Namen nicht mehr ändern können und sah sich daher genöthigt, die

*) Die Salpetersäure könnte auch „Stickstoffsäure" genannt werden; anstatt „salpetrige Säure" müsste man dann aber „stickstoffige Säure" sagen, was gegen den Wohllaut anstossen würde.

neu entdeckte Säure mit grösserem Sauerstoffgehalt auf eine andere Weise zu bezeichnen. — Dieses war z. B. bei den sauren Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff der Fall; man kannte lange blos *eine* solche Säure, die man daher Chlorsäure nannte; nachdem die Säure entdeckt war, welche das Chlor mit einer grösseren Sauerstoffmenge bildet als die ist, welche die Chlorsäure enthält, hätte man diese letztere Säure Chlorsäure, und die frühere Chlorsäure, chlorige Säure nennen müssen. Um aber Verwirrung zu vermeiden, liess man den Namen Chlorsäure der alten Säure, und schuf für die neue Säure einen Namen, der andeuten sollte, dass sie mehr Sauerstoff, als die Chlorsäure, enthalte; man schlug die Benennungen: oxydirte Chlorsäure, Oxychlorsäure, Ueberchlorsäure vor: die Benennung „Ueberchlorsäure" dürfte die passendste seyn.

Es ist noch nicht sehr lange her, dass man nicht mehr, *als höchs*tens zwei saure Verbindungen eines Elements mit Sauerstoff kannte und daher mit der angeführten Bezeichnungsweise dieser Säuren ausreichte. Neuere Untersuchungen aber haben bewiesen, dass einige Elemente mit Sauerstoff mehr als zwei, sogar vier saure Verbindungen zu bilden vermögen, und man hat alle die neuen Säuren, welche bis jetzt entdeckt worden sind, durch das Wort „unter," welches man den früher bekannten Säuren vorsetzte, bezeichnen können, wie ich dieses an einem Beispiele zeigen will. — Von den sauren Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff hatte man früher nur die Schwefelsäure und die schweflige Säure gekannt; später wurden zwei neue Säuren des Schwefels entdeckt, von denen die eine weniger Sauerstoff als die Schwefelsäure, aber mehr als die schweflige Säure, die andere weniger Sauerstoff als selbst die schweflige Säure enthielt; erstere nannte man daher *Unterschwefelsäure*, letztere *unterschweflige Säure*. Würde noch eine Säure des Schwefels entdeckt werden, welche mehr Sauerstoff als die Schwefelsäure enthielte, so müsste man diese *Ueberschwefelsäure* nennen, und man hätte dann folgende Reihe der Säuren des Schwefels, welche mit derjenigen anfängt, welche die grösste Sauerstoffmenge enthält: Ueberschwefelsäure,

Schwefelsäure, Unterschwefelsäure, schweflige Säure, unterschweflige Säure. Sollte man aber dereinst zwei Säuren des Schwefels entdecken, welche mehr Sauerstoff als die Schwefelsäure enthielten, und noch eine zweite Säure, ausser der unterschwefligen, welche weniger Sauerstoff als die schweflige Säure enthielte, so würde man allerdings bei der Benennung dieser Säuren in einige Verlegenheit kommen. — Ich werde später zeigen, wie man dadurch, dass durch die Benennung selbst, die Zusammensetzung einer Säure, d. h. das bestimmte Verhältniss der Menge des Sauerstoffs zu der Menge des brennbaren Radicals ausgedrückt würde, alle möglichen sauren Verbindungen eines Radicals mit Sauerstoff, auf eine ganz bestimmte, durchaus unzweideutige Weise bezeichnen könnte: aber solche Benennungen würden theils die saure Natur einer solchen Verbindung nicht ausdrücken, theils würden sie allzu schleppend ausfallen.

Ich habe bemerkt, dass der Sauerstoff mit den nichtmetallischen Elementen nur entschiedene Säuren und keine einzige entschiedene Salzbasis, überhaupt wenige andere, als saure Verbindungen bildet. Es entstehen daher, bei dem Verbrennen dieser Elemente in der Luft, wobei sich dieselben mit dem Sauerstoff der Luft verbinden, Säuren. Wenn nun aber ein Element mit Sauerstoff mehrere Säuren zu bilden vermag, so wird es theils von dem mehr oder weniger beschränkten Zutritt der Luft, theils von der mehr oder weniger erhöhten Temperatur, bei welcher die Verbindung des Elements mit dem Sauerstoff der Luft vor sich geht, theils davon, ob eine Säure bei der durch das Brennen hervorgebrachten hohen Temperatur ohne Zersetzung bestehen kann oder nicht, abhängen, welche besondere Art von Säure beim Brennen des brennbaren Elements an der Luft erzeugt wird. — So entsteht bei dem Verbrennen des Kohlenstoffs, des Bors und des nicht geglühten Siliciums in der Luft, Kohlensäure, Borsäure und Kieselsäure (Kieselerde), als die einzigen Säuren, welche

diese Elemente mit dem Sauerstoff zu bilden vermögen; *) bei dem Brennen des Phosphors in der Luft bildet sich, wenn dieses bei gewöhnlicher Temperatur, oder bei erhöhter Temperatur, aber beschränktem Luftzutritt, erfolgt, phosphorige Säure, wenn aber das Brennen bei höherer Temperatur und unbeschränktem Luftzutritt statt findet, Phosphorsäure; bei dem Brennen des Schwefels und Selens an der Luft und in reinem Sauerstoffgas dagegen erzeugen sich, auch bei ganz freiem Zutritt der Luft oder des Sauerstoffgases, schweflige und selenige Säure, weil die Schwefel- und Selen-Säure bei der hohen Temperatur, welche durch das Brennen erzeugt wird, in schweflige und selenige Säure und Sauerstoffgas zersetzt würden. **) Bei dem Brennen des Wasserstoffgases bildet sich das indifferente Wasser, welches, wie wir später sehen werden, bald die Rolle einer Säure, bald die einer Salzbasis spielt.

Von den Säuren, welche gewisse brennbare metallische Elemente mit Sauerstoff bilden, können einige gleichfalls durch das Brennen des Metalls an der Luft erzeugt werden, wenn nemlich die darzustellende Säure bei der Temperatur, welche das Brennen erzeugt, nicht zersetzt wird. — So bildet sich z. B. beim Erhitzen des Tantals, Wolframs, Molybdäns, Arseniks an der Luft: Tantalsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, arsenige Säure; Arseniksäure kann auf diesem Wege

*) Die Oxalsäure ist zwar ebenfalls eine saure Verbindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff, die weniger Sauerstoff als die Kohlensäure enthält; diese Säure kann aber blos in Verbindung mit Wasser oder andern oxydirten Körpern existiren, mithin bei dem Brennen der Kohle in der Luft nie gebildet werden.

**) Die schweflige Säure (vergl. S. 20.) kann allerdings insofern ein *verbrannter Körper* genannt werden, als der Schwefel durch sein Brennen in der Luft unmittelbar nur zu dieser Säure oxydirt werden kann. Tritt dann aber diese Säure, in Wasser gelöst oder mit Wasserdampf gemengt, mit der Luft bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, so verwandelt sie sich allmälig, indem sie eine weitere Menge von Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, in Schwefelsäure.

nicht hervorgebracht werden, weil diese Säure durch höhere Temperatur in arsenige Säure und Sauerstoffgas zersetzt wird; eben so kann die Chromsäure, die einzige saure Verbindung des Chroms mit Sauerstoff, durch Erhitzen des Chroms an der Luft nicht gebildet werden, weil diese Säure in ihrem isolirten Zustand schon bei sehr wenig erhöhter Temperatur in Chromoxydul und Sauerstoffgas zersetzt wird. — Dass die nicht brennbaren Elemente, wie Chlor, Brom, Jod u. s. f. durch Erhitzen an der Luft nicht in Säuren verwandelt werden können, versteht sich von selbst.

Wenn nun aber gleich mehrere der Säuren, welche die nicht-metallischen sowohl als die metallischen brennbaren Elemente mit dem Sauerstoff bilden, durch das Brennen dieser Elemente an der Luft erhalten werden können, so werden doch nur wenige derselben wirklich auf diese Art dargestellt, da man sie in der Regel durch andere Methoden, die wir später kennen lernen werden, weit bequemer erhalten kann. — So werden die Borsäure, die Kieselsäure, die Titansäure und Tantalsäure nie durch Verbrennen ihrer brennbaren Elemente in der Luft dargestellt, weil keines dieser Elemente in reinem Zustand in der Natur angetroffen und ihre Darstellung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, dagegen alle diese Säuren fertig gebildet, zum Theil sogar ganz rein, (wie die Kieselsäure als Bergkrystall) in der Natur vorkommen. — Die Kohle und der Schwefel kommen theils in nicht verbundenem (freiem) Zustand in der Natur vor, theils lassen sie sich sehr leicht aus gewissen Verbindungen, in denen sie einen Bestandtheil ausmachen, darstellen, und das Selen ist zwar bis jetzt nur in Verbindung mit andern Körpern aufgefunden worden, lässt sich aber leicht von diesen trennen; daher werden auch bisweilen die Kohlensäure, die schweflige und selenige Säure durch Verbrennen der Kohle, des Schwefels und Selens in der Luft dargestellt. Da jedoch die Kohlensäure so häufig fertig gebildet, namentlich in Verbindung mit Kalk (in den Kalksteinen, den Marmorarten, der Kreide) in der Natur vorkommt, so werden diese Körper häufiger, als das Verbrennen der Kohle in der Luft, zur Darstellung der Kohlensäure benützt; selbst die schweflige Säure wird gewöhnlich

auf andere Weise, als durch Verbrennen des Schwefels dargestellt, und wenn sie durch Verbrennen des Schwefels wirklich dargestellt wird, so geschieht es in der Regel nicht um ihrer selbst willen, sondern um den Schwefel mittelbar in eine weit wichtigere Säure des Schwefels, in Schwefelsäure, zu verwandeln. — Auch das Brennen des Phosphors in der Luft wird sehr selten benützt, um entweder phosphorige Säure oder Phosphorsäure darzustellen. Die Phosphorsäure kommt in der Natur fertig gebildet vor, aber an Basen, namentlich an Kalk gebunden in den Knochen; sie lässt sich zwar aus dieser Verbindung durch die stärkere Schwefelsäure, die sich mit dem Kalk verbindet und die Phosphorsäure frei macht, leicht ausscheiden, aber es ist schwierig, sie auf diese Weise ganz rein zu erhalten. Man wendet hierzu den Phosphor selbst an, den man aus einer unreinen Phosphorsäure leicht rein erhält; aber das Brennen des Phosphors in der Luft dürfte nicht in *freier* Luft statt finden, weil es eigentlich der zuvor in Dampf verwandelte Phosphor ist, der brennt, und die gebildete Phosphorsäure daher, wenn sie gleich ziemlich feuerbeständig ist, in der Luft sich diffundiren würde und nicht wohl aufgesammelt werden könnte. Man wendet daher andere Mittel, die wir später kennen lernen werden, an, um aus Phosphor reine Phosphorsäure darzustellen. Da jedoch die Phosphorsäure, sobald bei ihrer Darstellung Wasser oder ein wasserhaltiger Körper im Spiel war, nicht eine blosse Verbindung von Phosphor und Sauerstoff, sondern vielmehr eine innige Verbindung von wasserfreier Phosphorsäure mit Wasser ist, welche das Wasser in der Glühhitze nicht verliert, so kann, wenn man die Eigenschaften der *wasserfreien* Phosphorsäure studiren will, diese nicht anders als durch Verbrennen des Phosphors in trockener Luft oder in trockenem Sauerstoffgas, bei ungehindertem Zutritt dieser Gase zu dem brennenden Phosphor, erhalten werden. Diese wasserfreie Säure hat übrigens blos ein wissenschaftliches, kein praktisches Interesse. Dasselbe ist bei der phosphorigen Säure der Fall, welche in *wasserfreiem* Zustand nur durch das Verbrennen des Phosphors in trockener Luft, bei beschränktem Zutritt derselben, erhalten werden kann. Die wasserhaltende phosphorige Säure lässt sich durch langsames Verbrennen des Phosphors in feuchter Luft nicht rein darstellen, son-

dern ist dann immer mit Phosphorsäure gemengt, und verwandelt sich bei längerer Berührung mit der Luft zuletzt ganz in Phosphorsäure. Man stellt die phosphorige Säure bisweilen auf die angeführte Weise dar, um den Phosphor mittelbar in reine Phosphorsäure zu verwandeln, weil die phosphorige Säure durch ein anderes Mittel, das wir später kennen lernen werden, nemlich durch Salpetersäure, leichter und schneller als der Phosphor selbst, in Phosphorsäure verwandelt wird. — Die unterphosphorige Säure kann durch Verbrennen des Phosphors in der Luft nicht hervorgebracht werden.

Die Säuren zeigen im Allgemeinen sehr schwache, gewöhnlich kaum bemerkbare Verwandtschaften zu einander selbst, und wenn sie sich auch miteinander verbinden, so werden doch durch die Verbindung ihre sauren Eigenschaften, — saurer Geschmak, Reaction auf Pflanzenfarben — nicht aufgehoben; dagegen äussern sie zu den salzfähigen Basen in der Regel sehr starke Verwandtschaften.

Die *salzfähigen Basen* sind im Allgemeinen durch ihren Gegensatz gegen die Säuren charakterisirt, vermöge dessen sie sich mit den Säuren vorzugsweise verbinden und durch diese Verbindung die Eigenschaften derselben mehr oder weniger vollkommen aufheben. *Alle Salzbasen sind Verbindungen eines metallischen Elements mit Sauerstoff*, mit Ausnahme jedoch des Ammoniaks, welches aus Wasserstoff und Stickstoff besteht, und der aus Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und meistens auch Stickstoff bestehenden Salzbasen, z. B. Chinin, Strychnin u. s. f., welche die organische Natur allein zu erzeugen vermag. Hier ist zunächst blos von den binär zusammengesetzten Salzbasen die Rede, welche durch die blosse Affinität, ohne Mitwirkung der Lebenskraft, aus ihren Elementen, Metall und Sauerstoff, oder Wasserstoff und Stickstoff, zusammengesetzt werden können.

Man hat die grosse Klasse der salzfähigen Basen in drei Abtheilungen gebracht: 1) *Alkalien*, 2) *Erden*, 3) *eigentliche Metalloxyde* (*schwere Metalloxyde*).

1) Die *Alkalien* (ehmals *Laugensalze* genannt) sind

vorzüglich durch ihre *Auflöslichkeit im Wasser*, so wie durch ihren laugenhaften urinösen Geschmak charakterisirt. Sie wirken mehr oder weniger ätzend auf thierische Theile. Den Alkalien kommt wegen ihrer Auflöslichkeit im Wasser, fast ausschliessend unter den Salzbasen die Eigenschaft zu, verschiedene Pflanzenfarben auf eine den Säuren entgegengesetzte Weise zu verändern, namentlich blauen Veilchensaft grün, gelbes Curcuma bräunlichgelb, durch eine Säure geröthetes Lacmus blau zu färben. Die Alkalien haben zu den Säuren unter allen Salzbasen die grösste Verwandtschaft, sie heben die Eigenschaften derselben am vollständigsten auf; ihre Verbindungen mit Säuren werden durch Hitze entweder gar nicht oder doch schwieriger zersetzt, als die Verbindungen der übrigen Salzbasen mit denselben Säuren.

In den Alkalien ist der Sauerstoff mit dem Metall durch eine bedeutende Affinität verbunden, und erst im Jahre 1807 gelang es Davy, sie in Metall und Sauerstoff zu zerlegen. Bis dahin hatte man sie zum Theil als Elemente betrachtet, wenn gleich die Analogien, welche sie mit den eigentlichen Metalloxyden zeigen, häufig Vermuthungen über ihre zusammengesetzte Natur veranlasst hatten. — Die grosse Affinität zwischen Metall und Sauerstoff ist jedoch nicht die einzige Ursache, warum die Metalle der Alkalien so lange unentdeckt blieben, denn einige von ihnen lassen sich durch Glühen des Alkalis mit Kohle, d. h. auf dieselbe Weise, wie die gewöhnlichen Metalle aus ihren Oxyden darstellen. Aber gerade diese Alkali-Metalle sind flüchtig und zugleich höchst brennbar und konnten daher, so lange die Alkalien mit Kohle in einem nicht verschlossenen Apparat, (z. B. in einem Tiegel) oder auch in einem Destillationsapparat, aber bei nicht vollkommen abgehaltenem Zutritt der Luft geglüht wurden, unmöglich erhalten werden.

Einige Chemiker bringen die Abtheilung der Alkalien in zwei Unterabtheilungen: a) *eigentliche Alkalien*, b) *alkalische Erden.* Die schon angeführten allgemeinen Charaktere kommen beiden Abtheilungen gemeinschaftlich zu; die alka-

lischen Erden bilden mit Kohlensäure im Wasser unauflösliche Verbindungen, die erst durch einen Ueberschuss dieser Säure auflöslich werden, mit fetten Substanzen im Wasser unauflösliche Seifen: beides im Gegensatz zu den eigentlichen Alkalien, die mit Kohlensäure so wie mit fetten Substanzen blos im Wasser auflösliche Verbindungen bilden.

Die Metalle, welche in Verbindung mit Sauerstoff die eigentlichen Alkalien bilden, sind: *Kalium*, *Natrium*, *Lithium*. Zu diesen eigentlichen Alkalien wird noch das aus Wasserstoff und Stickstoff bestehende *Ammoniak* gezählt. Die Metalle, welche in Verbindung mit Sauerstoff die alkalischen Erden bilden, sind: *Baryum*, *Strontium*, *Calcium*, *Magnesium*.

2) *Erden* nennt man diejenigen Salzbasen, welche *im Wasser unauflöslich* sind, keinen Geschmak und Geruch besitzen, sehr schwer schmelzbar, sehr feuerbeständig (nicht verdampfbar) sind, auf Pflanzenfarben keine Wirkung zeigen. Ihr specif. Gewicht ist immer kleiner als 5 (das Gewicht des Wassers = 1 gesetzt). — Eine Ausnahme bildet jedoch die Thorerde, deren specif. Gewicht grösser als 9 ist. — Die Erden haben zu den Säuren eine viel geringere Verwandtschaft als die Alkalien, sie heben die Eigenschaften der Säuren durch ihre Verbindung mit denselben weniger vollständig auf, als die Alkalien; ihre Verbindungen mit Säuren werden, wenn die Säure nicht selbst feuerbeständig ist, durch Glühhitze zersetzt.

Die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Metall ist in den Erden eine sehr innige, daher die Darstellung der Erdmetalle im Allgemeinen selbst mit noch grösseren Schwierigkeiten verbunden ist, als die der Alkalimetalle.

Die Metalle, welche in Verbindung mit Sauerstoff die Erden bilden, sind: *Aluminium*, *Glycium*, *Yttrium*, *Cerium* (?), *Zirconium*, *Thorium*.

3) Die *eigentlichen Metalloxyde*, auch *schwere Metall-*

oxyde genannt, im Gegensatz zu den *leichten Metalloxyden* (Alkalien und Erden), sind häufig gefärbt, ihr spec. Gew. ist oft grösser als 5, sie sind meistens feuerbeständig, zum Theil jedoch verflüchtigbar, selten zeigen sie Geruch, zuweilen einen metallischen Geschmak, die meisten sind im Wasser unauflöslich, sie reagiren selten auf Pflanzenfarben, doch scheint in vielen Fällen dieser Mangel an Reaction blos von ihrer Unauflöslichkeit im Wasser herzurühren, da z. B. eine gewisse lösliche Verbindung von Bleioxyd, Zinnoxyd mit Säuren, welche einen Ueberschuss von Oxyd enthält, wie ein Alkali reagirt. Einige werden durch blosse erhöhte Temperatur in Metall und Sauerstoffgas zerlegt. Auch sie zeigen, wie die Erden, zu den Säuren eine geringere Verwandtschaft als die Alkalien, und heben die Eigenschaften derselben weniger vollständig auf. — Die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff ist bei den eigentlichen Metalloxyden im Allgemeinen viel geringer als bei den Alkalien und Erden. — Alle Metalle, welche sich mit Sauerstoff weder zu Alkalien noch zu Erden verbinden, bilden mit demselben die eigentlichen Metalloxyde.

Die Verschiedenheiten, worauf sich die Abtheilung der Salzbasen, welche, mit Ausnahme des Ammoniaks und der organischen Salzbasen, sämmtlich aus einer Verbindung eines Metalls mit Sauerstoff bestehen, gründet, sind nicht so gross, dass nicht Uebergänge von der einen in die andere Abtheilung statt fänden. Alkalien und Erden sind durch Farblosigkeit ausgezeichnet; ihre Verbindungen mit ungefärbten Säuren sind daher auch farblos, während die eigentlichen Metalloxyde sehr häufig gefärbt sind und daher auch mit Säuren gewöhnlich gefärbte Verbindungen bilden; doch gibt es auch ungefärbte eigentliche Metalloxyde (Zinkoxyd), die mit Säuren ungefärbte Salze bilden; es gibt sogar viele gefärbte Metalloxyde, welche demungeachtet mit Säuren farblose Salze bilden (Quecksilberoxyde, Bleioxyd).

Die Alkalien sind durch ihre Auflöslichkeit im Wasser, durch ihren laugenhaften Geschmak, starke Reaction auf Pflanzenfarben, gegenüber den Erden und eigentlichen Metalloxyden hinreichend charakterisirt; von den Erden unterscheiden sie sich noch dadurch, dass sich das Metall aus ihnen leichter in isolirtem Zustand darstellen lässt. Die Bittererde macht den Uebergang von den Alkalien zu den Erden: sie löst sich im Wasser noch auf, jedoch in sehr geringer Menge, die Auflösung reagirt alkalisch, aber sehr schwach; ihre Verwandtschaft zu den Säuren ist zwar nicht so gross wie die der Alkalien, aber doch bedeutender als die der Erden; ihr Metall ist aber, wie die Metalle der Erden, sehr schwierig in isolirtem Zustand darstellbar.

Die Verschiedenheiten zwischen Erden und eigentlichen Metalloxyden sind noch geringer, als die zwischen Alkalien einerseits, und Erden und eigentlichen Metalloxyden anderseits. Das Wesentliche, worauf die Unterscheidung beider beruht, ist *die verschieden grosse Verwandtschaft der metallischen Radicale zu dem Sauerstoff.* Aus den *eigentlichen Metalloxyden* lässt sich durch die gewöhnlichen Mittel, namentlich durch *Glühen mit Kohle*, welche mit dem Sauerstoff des Oxyds eine gasförmige Verbindung eingeht, das Metall isolirt erhalten, während bei den Erden, auf welche die Kohle allein, auch bei der höchsten Temperatur keine Einwirkung zeigt, dieses nicht der Fall ist. Ein farbloses, im Wasser unauflösliches Metalloxyd, wenn es durch Glühen mit Kohle ein Metall gibt, wird man daher ein eigentliches Metalloxyd, im entgegengesetzten Fall aber eine Erde nennen.

So wie wir gesehen haben, dass ein und dasselbe Element, wenn es sich mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff verbindet, verschiedene Säuren bildet, so kann auch ein und dasselbe Element mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff verschiedene Salzbasen bilden. Dieser Fall kommt jedoch nur allein bei den Metallen der eigentlichen (schwe-

ren) Metalloxyde und zwar bei weitem nicht bei allen vor; die Metalle der Erden bilden, so viel bis jetzt bekannt ist, überhaupt nur eine einzige Verbindung mit Sauerstoff, die zugleich Salzbasis (Erde) ist; von den Metallen der Alkalien ist es zwar bekannt, dass sie sich mit dem Sauerstoff in der Regel in mehr als Einem Verhältniss verbinden können, aber nur eine einzige dieser Verbindungen ist Salzbasis, d. h. fähig, sich mit Säuren zu verbinden. Bei den Metallen der eigentlichen Metalloxyde kommt der Fall nicht selten vor (Eisen, Quecksilber), dass das Metall mit verschiedenen Mengen Sauerstoff verbunden, verschiedene Salzbasen liefert, häufig aber auch ist nur eine einzige von den mehreren Verbindungen Salzbasis (Blei), und bisweilen sind eine oder einige dieser Verbindungen Salzbasen, eine oder einige andere eine Säure (Chrom, Mangan).

Den Process, durch welchen einem mit Sauerstoff verbundenen Element, der Sauerstoff entzogen und das Element in isolirtem Zustand dargestellt wird, nennt man *Reductions-Process, Reduction.* Gewöhnlich gebraucht man jedoch diesen Ausdruck blos für die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, die Metalloxyde, welche dadurch, dass ihnen der Sauerstoff entzogen wird, in den metallischen Zustand, aus welchem sie, z. B. durch Brennen an der Luft, in den oxydirten Zustand übergegangen waren, zurückgeführt (reducirt) werden.

Die Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit den Salzbasen werden *Salze* genannt. (Ehemals nannte man, sehr unpassend, die Verbindungen der Alkalien mit Säuren, *Neutralsalze*, die der Erden mit Säuren, *Mittelsalze*, und die der eigentlichen Metalloxyde mit Säuren, *Metallsalze.*)

Es könnte dem Bisherigen nach scheinen, als ob der Begriff von Säure und von salzfähiger Basis ein absoluter wäre, d. h. als ob eine Säure unter allen Umständen immer Säure, eine Basis immer Basis wäre. Dieses ist jedoch nicht der Fall; vielmehr sind diese Begriffe blos correlative Begrif-

fe, d. h. ich kann eine solche Verbindung Säure oder Salzbasis nennen blos in Beziehung auf eine andere Salzbasis oder Säure. Ausgezeichnete, mit starken Verwandtschaften begabte Säuren sind allerdings immer Säuren, d. h. sie verbinden sich entweder gar nicht mit andern ausgezeichneten Säuren, sondern lassen sich etwa blos mit denselben mischen, insofern z. B. beide im Wasser aufgelöst und so mit einander vermischt werden können; oder wenn sie auch eine chemische Verbindung mit einander eingehen, so findet dabei keine Aufhebung (Neutralisation) der sauren Eigenschaften statt, sondern eine solche Verbindung verdient viel mehr den Namen einer *Doppelsäure* als den eines Salzes; dasselbe ist bei ausgezeichneten Salzbasen der Fall. Bei schwächeren Säuren tritt aber oft der Fall ein, dass sie sowohl mit entschiedenen Basen als mit entschiedenen Säuren salzartige Verbindungen eingehen; in den ersteren Verbindungen spielen sie die Rolle einer Säure, in den letzteren die einer Basis; dieses ist z. B. der Fall bei dem Telluroxyd und andern. — Der Wasserstoff ist (mit Ausnahme des Fluors) das einzige nicht metallische Element, mit welchem der Sauerstoff keine Säure, sondern eine höchst indifferente Verbindung, das Wasser, bildet. Aber gerade dieser Indifferentismus des Wassers scheint die Ursache zu seyn, warum es ebensowohl mit Säuren als mit Basen zwar innige chemische Verbindungen eingeht, aber die sauren und basischen Eigenschaften durch seine Verbindung nicht nur nicht aufhebt, sondern sie im Gegentheil erst recht in Wirksamkeit treten lässt. — So verbindet sich das Wasser mit der wasserfreien Schwefelsäure, einer der entschiedensten, stärksten Säuren, zu dem sogenannten Vitriolöl, und diese Verbindung zeigt, wie wir später sehen werden, in Absicht auf Zusammensetzung mit den schwefelsauren Salzen eine höchst merkwürdige Analogie; so verbindet sich aber das Wasser auch mit den kräftigsten Salzbasen, z. B. dem Kali, und selbst durch die stärkste Glühhitze wird es aus dieser Verbindung nicht ausgetrieben. Aber weder die Schwefelsäure noch das Kali verlieren

durch diese Verbindung mit Wasser ihre sauren und basischen Eigenschaften, vielmehr treten diese dadurch erst recht ausgezeichnet hervor.

Wir werden später sehen, dass wenn die Verbindung einer entschiedenen Säure mit einer entschiedenen Salzbasis durch die Einwirkung des elektrischen Fluidums zersetzt wird, die Säure an dem Metalldraht sich ansammelt, welcher die positive Elektricität, die Basis dagegen an demjenigen, welcher die negative Elektricität zuführt. Da es nun ein allgemeines Gesetz der Elektricität ist, dass Körper, welche mit entgegengesetzten Elektricitäten begabt sind, einander anziehen, während mit gleichnamigen Elektricitäten begabte Körper einander abstossen, so schliesst man, dass die Säure bei diesem Zersetzungs-Versuch negative, die Basis dagegen positive Elektricität annehme. *In jeder salzartigen Verbindung wird man daher denjenigen Bestandtheil die Säure nennen, welcher in Beziehung auf den andern elektronegativ ist, d. h., welcher, wenn die Verbindung durch die Einwirkung der Elektricität zersetzt wird, am positiven Pol zum Vorschein kommt; denjenigen Bestandtheil aber die Basis, welcher in Beziehung auf den andern elektropositiv ist, d. h., welcher am negativen Pol sich ansammelt.* Hieraus ergibt sich nun von selbst, dass der Begriff von Säure und Salzbasis kein absoluter seyn kann; denn ein Körper wird aus seiner Verbindung mit einem andern am positiven, aus seiner Verbindung mit einem dritten Körper aber am negativen Pol ausgeschieden werden können, und er wird im ersteren Fall in Beziehung auf den andern Körper eine Säure, im zweiten eine Salzbasis genannt werden müssen.

Wir haben bis jetzt die wichtigsten Formen von Verbindungen betrachtet, welche der Sauerstoff durch seine Verbindung mit andern Elementen bildet, die Säuren und die Salzbasen. Diese Formen von Verbindungen sind besonders

desswegen so wichtig, weil die Individuen einer jeden dieser beiden Abtheilungen selbst noch die grösste Neigung besitzen, sich mit den Individuen der andern zu den sogenannten *Salzen* zu verbinden.

Es gibt nun noch andere Verbindungen des Sauerstoffs mit Elementen, die man weder Säuren noch Salzbasen nennen kann, insofern sie sich nicht mit Salzbasen und auch nicht mit Säuren verbinden, und überhaupt kaum noch eine Neigung zeigen, Verbindungen mit andern Körpern einzugehen. Diese Verbindungen werden *Suboxyde* und *Superoxyde* (Hyperoxyde) genannt. — Eine Verbindung eines Elements mit Sauerstoff wird im Allgemeinen, d. h. wenn die Natur der Verbindung nicht näher bezeichnet werden soll, ein *oxydirter* Körper, ein *Oxyd* genannt, weil Oxygen Sauerstoff bedeutet. Hat die Verbindung die Natur einer Säure, so wird sie Säure genannt, und ich habe bereits gezeigt, auf welche Weise die *verschiedenen* Säuren, welche ein Element durch seine Verbindung mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff bilden kann, von einander unterschieden werden. Hat aber die Verbindung eines Elements mit Sauerstoff die Natur einer Salzbasis, so wird sie *Oxyd* genannt. Das Wort Oxyd bezeichnet zwar eine Sauerstoffverbindung überhaupt, wird jedoch nur selten in dieser allgemeinen, sondern gewöhnlich in einer beschränkteren Bedeutung, zur Bezeichnung derjenigen Sauerstoffverbindungen, welche Salzbasen sind, gebraucht. Das Wort Oxyd bezeichnet also in der Regel entweder ein Alkali, oder eine Erde, oder ein eigentliches Metalloxyd. Bildet ein Metall mit Sauerstoff zwei Verbindungen, die beide Salzbasen sind, so bezeichnet man mit dem Namen *Oxydul* diejenige, welche bei gleicher Menge von Metall weniger, mit dem Namen von *Oxyd* diejenige, welche mehr Sauerstoff enthält. Wenn, was jedoch höchst selten ist, ein Metall mit Sauerstoff mehr als zwei Salzbasen bildet, so gebraucht man andere Benennungen, die wir hier übergehen. —

Die Benennung: Oxyd, oder Oxydul und Oxyd, wird gewöhnlich nur bei den basischen Verbindungen der *schweren* Metalle mit Sauerstoff, d. h. bei den *schweren Metalloxyden* gebraucht; die basischen Verbindungen der *leichten* Metalle, d. h. der Alkali- und Erd-Metalle, werden auf eine andere Weise bezeichnet. — So sagt man: Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd u. s. f., wenn man die eine oder die zwei basischen Verbindungen eines schweren Metalls mit Sauerstoff bezeichnen will; bei der Bezeichnung der einen basischen Verbindung eines Alkalimetalls mit Sauerstoff aber, wird das Wort Oxyd nicht leicht gebraucht und man sagt gewöhnlich statt Kaliumoxyd: Kali, statt Natriumoxyd: Natron, statt Lithiumoxyd: Lithon, statt Baryumoxyd: Baryt, statt Strontiumoxyd: Strontian, statt Calciumoxyd: Kalk. *) Ebenso gebraucht man zur Bezeichnung der einen basischen Verbindung eines Erdmetalls mit Sauerstoff das Wort „Erde" statt des Worts „Oxyd," und sagt daher gewöhnlich statt Magnesiumoxyd: Bittererde oder Magnesia, statt Aluminiumoxyd: Alaunerde oder Thonerde, statt Berylliumoxyd oder Glyciumoxyd: Beryllerde oder Glycinerde, statt Yttriumoxyd: Yttererde, statt Zirconiumoxyd: Zirconerde, statt Thoriumoxyd: Thorerde.

Suboxyd nennt man die Verbindung eines Elements mit Sauerstoff, welche weder mit Säuren noch mit Salzbasen sich verbindet und noch mehr Sauerstoff aufnehmen muss, um entweder Säure oder Salzbasis zu werden. — So nennt man das Kohlenoxydgas ein Suboxyd der Kohle, weil es weder mit Säuren noch mit Salzbasen sich verbindet, aber durch Aufnahme von mehr Sauerstoff zu einer Säure (Kohlensäure) wird. **)

*) Bei der Benennung der sogenannten alkalischen Erden wird bisweilen auch noch das Wort „Erde" zugesetzt; so sagt man statt Baryt, Strontian, Kalk: *Baryterde*, *Strontianerde*, *Kalkerde*.

**) Das Suboxyd der Kohle (Kohlenoxydgas) zeigt sich darinn von den übrigen Suboxyden auf eine merkwürdige Weise verschieden, dass es nicht blos durch Aufnahme von mehr

Wird metallisches Blei an der Luft geschmolzen, so überzieht es sich mit einer grauen Haut und verwandelt sich, wenn die Oberfläche beständig erneuert wird, in ein gelbgraues Pulver. Dieses hat weder die Natur einer Säure noch die einer Salzbasis, insofern es sich als Ganzes weder mit Salzbasen noch mit Säuren verbindet: man nennt es ein Suboxyd des Bleis. Verbindet man aber dieses gelbgraue Pulver mit noch mehr Sauerstoff, indem man es durch schwaches Glühen an der Luft in ein gelbes Pulver verwandelt, so vereinigt es sich als Ganzes mit Säuren, es ist mithin Salzbasis geworden. Bringt man jenes gelbgraue Pulver in Berührung mit Säuren, welche das metallische Blei nicht aufzulösen vermögen, so bildet sich eine Verbindung von Bleioxyd mit Säure, ein Bleioxydsalz, und es scheidet sich metallisches Blei aus. Hier wird also ein Theil des Suboxyds zersetzt in metallisches Blei und in Sauerstoff, der aber nicht gasförmig frei wird, sondern sich auf einen andern Theil Suboxyd wirft und diesen in Bleioxyd verwandelt, welches sich nun mit der Säure verbindet. — Die Existenz der metallischen Suboxyde ist übrigens noch nicht gehörig erwiesen, insofern sie vielleicht als Gemenge von Oxyd und Metall betrachtet werden dürften.

Die Suboxyde verbinden sich nicht nur nicht mit Säuren oder Basen, sondern gehen überhaupt nicht leicht Verbindungen ein. — Das Kohlenstoffsuboxyd (Kohlenoxydgas) je-

Sauerstoff, sondern auch durch *Verlust eines Theils seines Sauerstoffs* zu Säure wird. Die Honigsteinsäure nemlich, eine Säure, die freilich bis jetzt weder aus dem Kohlenoxydgas, noch überhaupt künstlich dargestellt werden konnte, besteht blos aus Kohle und Sauerstoff und enthält weniger Sauerstoff als das Kohlenoxydgas, während das kohlensaure Gas mehr Sauerstoff als das Kohlenoxydgas enthält. In Beziehung auf die Honigsteinsäure könnte man daher das Kohlenoxydgas ein Superoxyd nennen, und mit dieser Benennung würde der Umstand nicht im Widerspruch stehen, dass es auch durch Aufnahme von mehr Sauerstoff in Säure (Kohlensäure) verwandelt wird, da dieses auch bei andern Superoxyden, z. B. Mangansuperoxyd, der Fall ist.

doch verbindet sich mit dem dem Sauerstoff analogen Chlor zu einem Körper, den man eine Säure nennen könnte, in welcher ein Theil Sauerstoff durch Chlor ersetzt würde. Die Suboxyde solcher Elemente, welche mit Sauerstoff keine Salzbasen, sondern blos Säuren bilden, also namentlich die Suboxyde der nicht metallischen Elemente, werden gewöhnlich schlechtweg Oxyde genannt, weil dadurch keine Verwechslung entstehen kann, insofern kein einziges nicht metallisches Element mit Sauerstoff eine Salzbasis bildet. Bildet ein solches Element mit Sauerstoff zwei verschiedene Suboxyde, so unterscheidet man sie ebenfalls durch die Benennung: „Oxydul oder Oxyd." So sagt man statt Kohlensuboxyd, Stickstoffsuboxydul oder Stickstoffsuboxyd u. s. f. gewöhnlich: Kohlenoxyd, Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, wobei das Wort Oxydul diejenige Verbindung bezeichnet, welche die geringere Sauerstoffmenge enthält.

Superoxyde nennt man diejenigen Verbindungen der Elemente mit Sauerstoff, die weder Säuren noch Salzbasen sind, und die Sauerstoff verlieren müssen, um Salzbasis zu werden. Einige, wie z. B. das Mangansuperoxyd, werden durch Aufnahme von noch mehr Sauerstoff zu Säuren. Alle werden durch höhere Temperatur in Oxyd und Sauerstoffgas zersetzt. Bringt man ein solches Superoxyd mit einer *Sauerstoffsäure* in Berührung, so tritt der überschüssige Sauerstoff entweder mit dem Wasser der Säure in Verbindung und es entsteht Wasserstoffsuperoxyd (Baryumsuperoxyd); oder dieser Sauerstoff wird — und das ist bei weitem der häufigste Fall — als Sauerstoffgas frei (Mangansuperoxyd). Das gebildete Oxyd verbindet sich in beiden Fällen mit der Säure zu einem Salz. — Ist die Säure eine *Wasserstoffsäure* (von welchen Säuren später die Rede seyn wird), so wird der überschüssige Sauerstoff des Superoxyds nicht als Gas frei, sondern verbindet sich entweder ebenfalls mit dem Wasser zu einem Superoxyd (Baryumsuperoxyd), oder, was der gewöhnlichste Fall ist, mit dem Wasserstoff der Wasserstoffsäure zu Wasser (Mangansuperoxyd), wodurch das Radical der Wasserstoffsäure in Freiheit gesetzt wird.

5..

Bildet ein Metall mit Sauerstoff zwei Superoxyde, so kann man sie durch die Benennung: *Superoxydul* und *Superoxyd* oder auch durch die Farbe unterscheiden. — Das rothe Bleisuperoxyd z. B. enthält weniger Sauerstoff als das braune; ersteres kann daher Superoxydul, letzteres Superoxyd des Bleis genannt werden.

Die Superoxyde gehen nicht nur mit Säuren und Salzbasen keine Verbindungen ein, sondern sie zeigen überhaupt keine Neigung, sich mit andern Körpern zu verbinden. Nur mit dem indifferenten Wasser bilden sie zum Theil eine Verbindung (Mangansuperoxyd).

Wir haben (S. 52 - 54.) gesehen, wie durch das Brennen der brennbaren nicht-metallischen, so wie einiger von den brennbaren metallischen Elementen an der Luft, Säuren hervorgebracht werden, wie sogar in einem Falle (beim Phosphor) unter veränderten Umständen zwei verschiedene Säuren auf diese Weise entstehen können. — Auf gleiche Weise nun lassen sich durch das Erhitzen der meisten Metalle an der Luft theils Salzbasen, theils Suboxyde, theils Superoxyde hervorbringen, und es werden wirklich mehrere Salzbasen, so wie einige Superoxyde und metallische Suboxyde, welche letztere jedoch wenig gekannt und jedenfalls von geringem Interesse sind, auf diesem Wege dargestellt. Und so wie wir gesehen haben, dass der Phosphor, je nach dem Grad der Temperatur, bei welcher er sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, bald phosphorige Säure, bald Phosphorsäure bildet, so kann bisweilen ein und dasselbe Metall, je nachdem die Temperatur mehr oder weniger erhöht ist, je nachdem es längere oder kürzere Zeit an der Luft erhitzt wird, in Oxydul oder Oxyd verwandelt werden; ja es fehlt nicht an Fällen, wo ein Metall zu Suboxyd, Oxyd und Superoxyd auf diese Weise sich oxydiren kann. — So verbrennt das Eisen, an der Luft erhitzt, zwar nicht zu reinem Oxydul, aber doch zu einer Verbindung von Oxydul mit Oxyd (zu sogenanntem Hammerschlag); wird aber metallisches Ei-

sen oder das aus demselben entstandene Oxyd-Oxydul *längere Zeit* an der Luft geglüht, so verwandelt es sich in Oxyd.*) Das Blei bietet ein Beispiel eines Metalls dar, welches durch Erhitzen an der Luft in Suboxyd, Oxyd und Superoxyd verwandelt werden kann. Die graue Haut, mit welcher sich metallisches Blei überzieht, welches an der Luft *nicht bis zum Schmelzen* erhitzt wird, hält man für ein Suboxyd; sie könnte aber auch ein Gemenge von Metall und Oxyd seyn. Erhitzt man das Blei an der Luft *sehr stark*, *bis zum Verdampfen*, so verbrennt es mit weissem Licht zu gelbem Bleioxyd, der einzigen Salzbasis des Bleis. Erhitzt man endlich dieses gelbe Bleioxyd länge-

*) Auf das Brennen des Eisens in der Luft gründet sich das Feuerschlagen mit Zunder, Stahl und Stein. — Durch das heftige Anschlagen des Stahls (der Stahl ist nichts anderes, als ein mit wenig Kohle verbundenes Eisen, das durch diesen Gehalt an Kohle die Eigenschaft erhält, eine ausserordentliche Härte anzunehmen, wenn man es in glühendem Zustand rasch, z. B. durch Eintauchen in Wasser, abkühlt) an einen andern gleichfalls sehr harten und zugleich scharfkantigen Körper, z. B. Feuerstein, Quarz, Stücke von ächtem Steingut u. s. f. werden kleine Theilchen vom Stahl abgerieben, welche durch die durch das Reiben erzeugte Wärme so stark erhitzt werden, dass sie an der Luft sich entzünden, lebhaft verbrennen und die durch ihre Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft erzeugte Hitze dem Zunder mittheilen, einer Materie von organischem Ursprung, die wegen ihrer grossen Lockerheit zwar leicht Feuer fängt, aber nicht mit Lebhaftigkeit verbrennt und nicht fähig ist, einen schwieriger entzündbaren Körper zu entzünden, wohl aber den leicht entzündbaren Schwefel zu entzünden vermag, dessen Flamme dann dünne Holzsplitter u. s. f. in lebhafte Entzündung versetzt. — Werden zwei Feuersteine an einander geschlagen, so zeigt sich zwar auch eine Lichtentwicklung, die aber von keiner oder wenigstens von einer geringen Wärmeentwicklung begleitet und jedenfalls nicht mit einem Verbrennungsprocess verbunden ist. Eine solche mit geringer oder gar keiner Wärmeentwicklung verbundene Lichtentwicklung wird *Phosphorescenz* genannt.

re Zeit an der Luft, *aber nur bis zum Dunkelrothglühen*, so nimmt es noch mehr Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein rothes Superoxyd (Bleisuperoxydul, Mennige).

So wie aber durch das Brennen der säurenbildenden Elemente an der Luft in der Regel nur eine Art von Säure, (Schwefel, Selen, Arsenik) und bisweilen nicht einmal diese (Chrom), gebildet werden kann, schon aus dem Grunde, weil die eine mögliche Säure oder die übrigen Säuren, welche gewisse Elemente mit Sauerstoff zu bilden vermögen, bei der zu dem Brennen erforderlichen Temperatur ohne Zersetzung nicht bestehen können, so können auch mehrere Salzbasen und Superoxyde schon desswegen durch Erhitzen des Metalls an der Luft nicht gebildet werden, weil sie durch die zur Einleitung der Verbrennung erforderliche Temperatur zersetzt würden. — Dieses scheint der Grund zu seyn, warum z. B. Quecksilberoxydul durch Erhitzen an der Luft nie gebildet wird, sondern das Quecksilber sogleich in Oxyd sich verwandelt; warum das, schon durch gelindes Erhitzen in Sauerstoffgas und Mennige zersetzbare, braune Bleisuperoxyd nie auf diesem Wege entstehen kann.

Untersuchen wir nun, wie sich die Individuen der oben aufgestellten Gruppen von Metallen, d. h. der Alkalimetalle, der Erdmetalle und der schweren Metalle zu dem Sauerstoff der Luft verhalten, wenn sie an der Luft mehr oder weniger stark erhitzt werden, so finden wir Folgendes:

1) Sämmtliche Alkali-Metalle verbrennen, wenn sie an der Luft erhitzt werden, zu Salzbasen, den Alkalien. — Einige, wie Kalium, Natrium, Baryum verbrennen, wenn die Temperatur nicht zu sehr erhöht wird, zu Superoxyden, die aber alle durch höhere Temperatur in Sauerstoffgas und Alkali zersetzt werden.

2) Sämmtliche Erdmetalle verbrennen gleichfalls, an der Luft erhitzt, zu Salzbasen, den Erden. So viel man bis

jetzt weiss, bilden überhaupt diese Metalle mit Sauerstoff nur ein einziges Oxyd.

3) Von den schweren Metallen lassen sich einige an der Luft bei keiner Temperatur oxydiren, — die sogenannten edlen Metalle, Silber, Gold, Platin; — andere blos bei einer bestimmten Temperatur, die gebildeten Oxyde werden aber durch höhere Temperatur wieder in Sauerstoffgas und Metall zersetzt — die an die edlen sich anschliessenden Metalle, Quecksilber, Palladium, Rhodium, Iridium; — die übrigen schweren Metalle — die unedlen Metalle — werden, mehr oder weniger stark an der Luft erhitzt, sämmtlich entweder zu Suboxyd, oder zu Oxyd, oder zu Superoxyd, oder zu Säure oxydirt, und die gebildeten Oxyde werden *für sich*, *d. h. ohne* Zusatz eines andern Körpers, der sich entweder *mit dem* Sauerstoff (wie verschiedene brennbare Körper, Kohlenstoff, Wasserstoff u. s. f.) oder mit dem Metall (wie namentlich Chlor) verbinden kann, *durch blosse Temperaturerhöhung* nicht in Metall und Sauerstoffgas zersetzt.

Da die Alkali- und Erd-Metalle immer in Verbindung mit Sauerstoff, als Alkalien und Erden, zwar, wegen ihrer bedeutenden Verwandtschaft zu den Säuren, nie isolirt, sondern in Verbindung mit verschiedenen Säuren, wie Kieselsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure u. s. f., oder auch in Verbindung mit Chlor, wie z. B. Chlornatrium (Kochsalz), in der Natur vorkommen und die Darstellung des Metalls aus dem Oxyd oder der Chlorverbindung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, so werden die Oxyde derselben in der Regel nie durch Brennen der Metalle an der Luft dargestellt. — Die meisten Alkalien haben eine so grosse Affinität zum Wasser, dass sie, sobald Wasser bei ihrer Ausscheidung ins Spiel kommt, nur in Verbindung mit Wasser erhalten werden, welches durch höhere Temperatur nicht entfernt werden kann. Da nun bei der Darstellung der meisten

derselben, wenn sie ganz frei von fremden Beimischungen erhalten werden sollen, Wasser nothwendig ins Spiel kommt, so erhält man nicht das ganz isolirte Alkali, sondern seine Verbindung mit Wasser. Will man daher z. B. die Eigenschaften des reinen wasserfreien Kalis kennen lernen, so kann dieses nur auf die Weise erhalten werden, dass das Wasser bei seiner Darstellung gänzlich ausgeschlossen wird, dass man also z. B. das Metall (Kalium) in trockener Luft oder Sauerstoffgas verbrennt. Ein solches wasserfreies Kali wird jedoch nie angewendet, indem ein Wassergehalt bei dem Gebrauch, den man von dem Kali macht, nie hinderlich ist, und die Sache hat also ein blos wissenschaftliches Interesse. — Auch mehrere von den schweren Metallen kommen theils nicht in metallischem Zustand in der Natur vor, theils sind sie so schwierig in diesem Zustand zu erhalten, dass man ihre Oxyde nie durch Brennen des Metalls in der Luft darstellt, wie namentlich die Oxyde des Titans, Tantals, Chroms, Urans, Ceriums, Mangans. Andere schwere Metalle kommen theils als Metalle in der Natur vor, theils lassen sie sich sehr leicht aus ihren Verbindungen in metallischem Zustand erhalten; die Oxyde solcher Metalle, seyen es nun Suboxyde, Salzbasen, Säuren oder Superoxyde, werden daher auch sehr häufig durch Verbrennen der Metalle an der Luft dargestellt. — So wird namentlich die arsenige Säure aus metallischem Arsenik, das aus seiner Verbindung mit andern Elementen verflüchtigt wird, und sich dabei an der Luft oxydirt; zwei Oxyde des Antimons aus metallischem Antimon; das Oxyd des Wissmuths, Zinks, Kadmiums, Zinns, Kupfers, Quecksilbers; das Suboxyd und Oxyd, so wie ein Superoxyd des Bleis u. s. f. durch Erhitzen der Metalle dieser Oxyde an der Luft häufig dargestellt.

Wir sehen aus dem Bisherigen, dass durch das Erhitzen der Elemente an der Luft, durch das sogenannte Verbrennen derselben, eine Menge von binären Sauerstoffverbindungen und zwar von jeder Art, nemlich Suboxyde, Salzbasen, Säuren und Superoxyde dargestellt werden können, und da die

Säuren wieder mit den Salzbasen sich zu zusammengesetzteren Verbindungen, den Salzen, vereinigen lassen, so erhalten wir durch dieses Verbrennen ein Mittel, eine grosse Menge von einfacheren und zusammengesetzteren Sauerstoffverbindungen darzustellen. Da aber die nicht brennbaren nichtmetallischen und metallischen Elemente durch den Sauerstoff der Luft nicht oxydirt werden können, da man ferner, wie bereits erwähnt wurde, auch mehrere Sauerstoffverbindungen der brennbaren Elemente auf diesem Wege nicht darzustellen vermag, so werden wir später uns noch mit mehreren andern Methoden bekannt machen müssen, durch welche die Elemente mit Sauerstoff verbunden werden können.

Da, wie wir oben (Seit. 43.) gesehen haben, Metalle, als *solche*, mit keiner Sauerstoffsäure sich verbinden können, *so können* sie sich auch in keiner Säure auflösen, ohne während dieser Auflösung durch Verbindung mit Sauerstoff in Salzbasis verwandelt zu werden. Wenn sich daher ein Metall in einer Säure auflöst, so tritt entweder ein Theil der Säure, oder ein Theil des mit derselben verbundenen Wassers, Sauerstoff an das Metall ab, verwandelt es in Oxyd, und dieses Oxyd verbindet sich entweder mit der ganzen Säuremenge, wenn das Wasser den Sauerstoff geliefert hatte, oder, wenn die Säure den Sauerstoff hergegeben hatte, mit der *nicht zersetzten Säuremenge*, wobei dann entweder das ganz isolirte Radical der zersetzten Säure, oder, was der weit gewöhnlichere Fall ist, dieses Radical mit Sauerstoff zu Suboxyd oder zu einer weniger Sauerstoff enthaltenden Säure verbunden, oder endlich, wenn ein Theil Wasser den Sauerstoff hergegeben hatte, der Wasserstoff desselben als Wasserstoffgas, entweicht. — Wenn z. B. Eisen mit wässriger Schwefelsäure in Berührung kommt, so wird es blos durch den Sauerstoff des Wassers oxydirt, das gebildete Oxyd verbindet sich mit der ganzen Menge der Schwefelsäure, von der kein Theil zersetzt wird, und der Wasserstoff des zer-

setzten Wassers entweicht als Wasserstoffgas; wirkt die Schwefelsäure auf Kupfer ein, so wird kein Wasser zersetzt, ein Theil Schwefelsäure oxydirt das Kupfer, das gebildete Oxyd verbindet sich mit nicht zersetzter Säure; aber die Säure, welche das Kupfer oxydirt, tritt nicht allen Sauerstoff an dieses Metall ab, sondern nur so viel, bis sie in schweflige Säure verwandelt ist, welche als Gas entweicht. Wirkt Salpetersäure (Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff) auf Metalle ein, so wird dem Theil der Säure, welcher Sauerstoff an das Metall abtritt, entweder aller Sauerstoff entzogen und das Radical der Säure entweicht gasförmig als Stickgas, oder nur ein Theil, wo dann das Radical mit Sauerstoff zu einem Suboxyd (Stickstoffoxydul oder Stickstoffoxyd) verbunden entweicht.

Auch die Wasserstoffsäuren können sich, wie wir später sehen werden, blos mit *oxydirten* Metallen, nicht mit Metallen, verbinden. Wenn daher ein Metall, bei Abwesenheit von Wasser, auf eine Wasserstoffsäure einwirkt, so kann, da kein Sauerstoff vorhanden ist, von einer Oxydation des Metalls nicht die Rede seyn, sondern das Metall verbindet sich mit dem Radical der Wasserstoffsäure, und ihr Wasserstoff wird als Wasserstoffgas ausgetrieben. So kann sich z. B. Kalium nicht mit Chlorwasserstoffsäure verbinden, sondern es wird Chlorkalium gebildet und Wasserstoffgas entwickelt.

Salze nennt man, wie schon bemerkt wurde, die Verbindungen von Säuren mit salzfähigen Basen. Wenn man die Säuren und Salzbasen, als Verbindungen zweier Elemente, Verbindungen *erster Ordnung* nennt, so sind die Salze Verbindungen *zweiter Ordnung*.

So wie sich der Sauerstoff mit verschiedenen Mengen eines und desselben Elements zu verschiedenen Säuren und Salzbasen verbinden kann, so kann sich auch in den meisten Fällen eine Säure mit verschiedenen Mengen einer und derselben Salzbasis zu verschiedenen Salzen verbinden, die

durch besondere Namen unterschieden werden müssen. Man wird zuerst diejenige Verbindung aufsuchen müssen, in welcher die Eigenschaften der Säure und der Basis am vollständigsten aufgehoben erscheinen; dieses Salz wird man ein *neutrales* nennen. — Wir werden übrigens später sehen, wie schwierig und unsicher in einzelnen Fällen die Bestimmung seyn kann, welche Verbindung einer Säure mit einer Basis als die neutrale zu betrachten sey. — Ist man aber einmal damit ins Reine gekommen, sey es nun in Folge positiver Thatsachen, oder durch eine Art von Uebereinkunft, so ergibt sich gewissermassen von selbst, wie die anderen Salze, welche dieselbe Säure mit derselben Basis bildet, zu benennen sind. Diejenigen, welche bei gleicher Menge der Basis, mehr Säure enthalten als das neutrale Salz, werden *saure Salze* und die, welche bei gleicher Menge der Säure, mehr Basis enthalten, als das neutrale Salz, werden *basische Salze* genannt werden. Da aber bisweilen eine Säure mit einer Basis verschiedene saure und verschiedene basische Salze bilden kann, so müssen auch diese durch Namen unterschieden werden. Wir werden später sehen, dass in den Salzen die Menge des Sauerstoffs der Säure zu der Menge des Sauerstoffs der Basis in einem einfachen Zahlenverhältniss steht; wenn man daher die Verbindung irgend einer Basis mit einer Säure ein neutrales Salz nennt, so wird man die Verbindung jeder andern Basis mit derselben Säure, in welcher die Menge des Sauerstoffs der Säure zu der Menge des Sauerstoffs der Basis in demselben Zahlenverhältniss steht, wie in jenem neutralen Salz, ebenfalls ein neutrales Salz nennen. — Eine wissenschaftlichere und bestimmtere Benennungsweise der Salze in der genannten Beziehung kann erst später erklärt werden.

Die Salze zeigen häufig noch Affinität zu andern Salzen und bilden mit ihnen Verbindungen, die als Ganze krystalli-

siren in Formen, die von denen der einzelnen Salze oft sehr verschieden sind, die man daher nicht als Gemenge der einzelnen Salze betrachten kann. Man nennt solche Salze *Doppelsalze*; sie sind *Verbindungen dritter Ordnung*. Gewöhnlich ist in den Doppelsalzen die Säure dieselbe, die Basis aber eine verschiedene; — Alaun, eine Verbindung von schwefelsaurer Alaunerde und schwefelsaurem Kali, der, sofern er krystallisirt ist, noch Wasser in chemischer Verbindung enthält.

Weit seltener verbinden sich Salze mit verschiedener Säure und Basis zu Doppelsalzen. Höchst selten kommen noch complicirtere Verbindungen von Salzen vor; denn je zusammengesetzter eine Verbindung ist, desto weniger ist sie geneigt, weitere Verbindungen einzugehen und dadurch ist der Möglichkeit der chemischen Verbindungen ein Ziel gesteckt.

Darstellung des Sauerstoffgases.

Aus dem Bisherigen ergeben sich die meisten der Methoden, durch welche der Sauerstoff isolirt, als Sauerstoffgas, dargestellt werden kann, gleichsam von selbst. Die sauerstoffhaltigen Gemenge oder Verbindungen, welche bei der Darstellung des Sauerstoffgases in Betracht kommen können, sind folgende: atmosphärische Luft; Wasser; Sauerstoffsäuren; Oxyde; Suboxyde; Superoxyde; sauerstoffsaure Salze.

Die *atmosphärische Luft* ist ein Gemeng von Sauerstoffgas und Stickgas; *unmittelbar* kann sie aber zur Darstellung des reinen Sauerstoffgases nicht gebraucht werden, da der Stickstoff so wenig Neigung hat, mit andern Körpern Verbindungen einzugehen und da es namentlich keinen Körper gibt, der mit dem Stickstoff des Stickgases eine in tropfbar-flüssiger oder fester Form darstellbare Verbindung ein-

geht, ohne sich zugleich mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases zu verbinden.

Aus dem *Wasser* lässt sich das Sauerstoffgas durch die Einwirkung der Elektricität erhalten. Man schneide den Hals eines gläsernen Trichters ab, verschliesse die Oeffnung mit einem Kork und stecke durch diesen, in geringer Entfernung von einander, zwei Platin-Drähte hindurch, so dass ihre Enden in den Trichter hineinragen. Man überziehe die innere Oberfläche des Korks mit Siegellack, damit Wasser, welches in den Trichter gegossen wird und die Drähte bedeckt, durch den porosen Kork abzulaufen verhindert werde. Die ausserhalb des Trichters befindlichen Enden der Platindrähte bringe man durch Drähte von irgend einem Metall, den einen mit dem positiven (Zink), den andern mit dem negativen (Kupfer) Pol einer voltaschen Säule in Verbindung, so wird sich an dem ersteren Sauerstoffgas, an dem letzteren Wasserstoffgas entwickeln, und diese Gase können in mit Wasser gefüllten, an einem Ende zugeschmolzenen, am andern offenen Glasröhren, welche man mit ihrem offenen Ende über die Platindrähte stellt, aufgesammelt werden. — Würde das in das Wasser hineinragende Ende des mit dem positiven Pol in Verbindung stehenden Drahts ein unedles Metall d. h. ein solches seyn, welches sich direct mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases verbinden lässt, z. B. Eisen, Messing, so würde der Sauerstoff, im Augenblick seines Freiwerdens aus dem Wasser, mit diesem Metall zu einem Oxyd sich verbinden und mithin nicht als Sauerstoffgas zum Vorschein kommen. — Auch durch Chlor wird das Wasser unter Einfluss des Sonnenlichts zersetzt, indem sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers zu Salzsäure verbindet, welche mit dem Wasser verbunden bleibt, und der Sauerstoff des Wassers als Gas frei wird. Man erhält daher Sauerstoffgas, wenn man eine mit wässrigem Chlor gefüllte Glasflasche, die mit einer mit Wasser gefüllten, in Wasser oder Quecksilber führenden, Röhre verbunden ist, ins Sonnenlicht

stellt; das sich entwickelnde Sauerstoffgas wird in mit Wasser oder Quecksilber gefüllten Flaschen aufgefangen.

Von *Sauerstoffsäuren* können nur solche zur Darstellung des Sauerstoffgases gebraucht werden, welche die ganze Menge oder doch einen Theil ihres Sauerstoffs in loser Verbindung enthalten. Der Stickstoff, das Chlor, Brom, Jod haben keine grosse Verwandtschaft zu dem Sauerstoff; die Sauerstoffsäuren dieser Elemente werden durch höhere Temperatur vollständig in Radical und Sauerstoffgas zersetzt. Das Brom und Jod, welche bei der Zersetzung der Brom- und Jod-Säure frei werden, trennen sich von selbst von dem dabei zugleich entstandenen Sauerstoffgas, da das Brom bei der gewöhnlichen Temperatur tropfbar-flüssig, das Jod aber fest ist. Das bei der Zersetzung der Sauerstoffsäuren des Chlors frei werdende Chlorgas lässt sich von dem Sauerstoffgas schon durch Schütteln mit Wasser oder besser mit wässrigem Kali, welche das Chlor verschlucken, trennen. Das Stickgas aber, welches bei der Zersetzung der Stickstoffsäure (Salpetersäure) nebst Sauerstoffgas frei wird, lässt sich, wie schon bemerkt wurde, nicht in eine tropfbar-flüssige oder feste Verbindung bringen, und man kann daher reines Sauerstoffgas durch Zersetzung der Salpetersäure mittelst Glühhitze nicht erhalten. Die wässrige Salpetersäure zersetzt sich dagegen im Sonnenlicht in salpetrige Säure und Sauerstoffgas, und da die salpetrige Säure im Wasser gelöst bleibt, so lässt sich auf diese Weise Sauerstoffgas aus Salpetersäure erhalten. — Auch aus der Schwefelsäure, welche sich in der Glühhitze in schwefligsaures Gas und Sauerstoffgas zersetzt, lässt sich Sauerstoffgas erhalten; das beigemengte schwefligsaure Gas kann durch Schütteln mit einer im Wasser gelösten Salzbasis (einem Alkali), welche sich damit verbindet, leicht entfernt werden. — Selbst aus der durch Glühhitze nicht zersetzbaren Kohlensäure lässt sich Sauerstoffgas erhalten, wenn man das kohlensaure Gas in Wasser

löst, in diese wässrige Lösung frische Pflanzentheile, z. B. Pfeffermünzkraut, legt, und das Sonnenlicht darauf einwirken lässt: die Kohle der Kohlensäure verbindet sich mit der Pflanzensubstanz und der Sauerstoff derselben entwickelt sich gasförmig. — Aus anderen Sauerstoffsäuren, welche durch Glühhitze nicht zersetzt werden, wie schweflige Säure, Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure u. s. f. würde sich nur auf grossen Umwegen Sauerstoffgas darstellen lassen.

Aus den *Oxyden* der zweiten und dritten Abtheilung der Metalle (vergl. S. 35.), nemlich der edlen und der an diese sich anschliessenden Metalle, lässt sich Sauerstoffgas darstellen, indem diese Oxyde sämmtlich durch höhere Temperatur in Metall und Sauerstoffgas zersetzt werden; und da die Metalle der zweiten Abtheilung, wie Quecksilber, *bei einer* bestimmten Temperatur mit dem Sauerstoff der Luft zu Oxyd sich verbinden, denselben aber bei höherer wieder fahren lassen, so lässt sich durch diese Metalle Sauerstoffgas aus der atmosphärischen Luft *mittelbar* erhalten, indem man das Metall durch Erhitzen an der Luft sich mit dem Sauerstoff verbinden lässt, und das gebildete Oxyd durch stärkeres Erhitzen wieder in Metall und Sauerstoffgas zersetzt. — Selbst aus mehreren Oxyden der ersten Abtheilung der Metalle lässt sich Sauerstoffgas erhalten, wenn man in der Hitze Körper auf sie einwirken lässt, die, wie das Chlor, Brom, Jod, eine grössere Verwandtschaft zum Metall haben, als der Sauerstoff. — So werden namentlich alle Alkalien (aber keine Erde), und noch einige andere Oxyde dieser Abtheilung in der Glühhitze durch Chlor, Brom, Jod, in Chlor-Brom-Jod-Metall und Sauerstoffgas zersetzt. — Dasselbe ist bei einigen Oxyden der zweiten und dritten Abtheilung z. B. dem Silberoxyd der Fall, welches durch Chlor schon bei der gewöhnlichen Temperatur in Chlorsilber und Sauerstoffgas zersetzt wird; da jedoch diese letzteren Oxyde schon durch blosses Erhitzen Sauerstoffgas liefern, so würde man zur Darstellung des Sauerstoffgases des genannten Umweges nicht bedürfen. — Einige Oxyde sind

zwar Salzbasen, aber schwache Salzbasen und daher geneigt, wenn Säuren bei etwas erhöhter Temperatur auf sie einwirken, unter Entwicklung von Sauerstoffgas in eine stärkere Salzbasis (Oxydul) sich zu verwandeln, welche mit der Säure sich verbindet. — So erhält man aus Manganoxyd durch Erhitzen mit Schwefelsäure Sauerstoffgas, indem schwefelsaures Manganoxydul gebildet wird. — Solche Oxyde verhalten sich daher den Superoxyden ähnlich.

Die *Suboxyde* lassen sich in der Regel zur Darstellung des Sauerstoffgases nicht benützen; nur die Suboxyde solcher Elemente, welche zu dem Sauerstoff eine sehr schwache Affinität haben, könnten dazu gebraucht werden; so werden namentlich die Suboxyde des Chlors bei geringer Temperaturerhöhung in Chlorgas und Sauerstoffgas zersetzt.

Die *Superoxyde* sind zur Darstellung des Sauerstoffgases ganz vorzüglich geeignet. Einige Superoxyde finden sich in der Natur, namentlich kommt das Mangansuperoxyd (Braunstein) zum Theil sehr rein und in grösseren Mengen in der Natur vor und wird daher am häufigsten zur Darstellung des Sauerstoffgases benützt. Man glüht in einer Retorte von Gusseisen, die mit einer kupfernen Röhre verbunden wird, Mangansuperoxyd und fängt das sich entwickelnde Sauerstoffgas über Wasser auf. Durch Glühhitze wird das Mangansuperoxyd nur zu Oxyd reducirt, welches letztere, mit Schwefelsäure gekocht, noch mehr Sauerstoffgas liefert, indem schwefelsaures Manganoxydul gebildet wird. Man würde daher durch Kochen des Braunsteins mit Schwefelsäure mehr Sauerstoffgas erhalten, zieht aber dennoch das Glühen, als bequemere Methode, vor. Andere Superoxyde lassen sich künstlich darstellen, namentlich verwandelt sich das Blei durch längeres Erhitzen an der Luft in Superoxyd (Mennige), welches durch starkes Erhitzen, so wie durch Behandlung mit stärkeren Sauerstoffsäuren zu Oxyd reducirt wird; man könnte sich daher auch des Bleis bedienen, um aus atmosphärischer Luft wenigstens einen Theil des Sauerstoffgases isolirt darzustellen.

Von

Von *sauerstoffsauren Salzen* können blos solche, deren Säuren durch höhere Temperatur zersetzt werden, zur Darstellung des Sauerstoffgases benützt werden. Ist die Affinität des Radicals der Säure zu dem Sauerstoff eine sehr geringe, dagegen die Affinität dieses Radicals zu dem Metall der Basis eine sehr grosse, so entwickelt sich nicht blos der Sauerstoff der Säure, sondern auch der der Basis als Sauerstoffgas, während das Radical der Säure mit dem Metall der Basis in Verbindung tritt. Aber nicht alle Säuren, welche in höherer Temperatur sich zersetzen, werden auch in ihrer Verbindung mit Basen durch Glühhitze zersetzt. — Die neutralen schwefelsauren Alkalien z. B. werden durch die stärkste Glühhitze nicht zersetzt, ungeachtet die isolirte Schwefelsäure selbst, in der Glühhitze in schwefligsaures- und Sauerstoff-Gas zerfällt. Die Verbindungen der Schwefelsäure mit solchen Basen, zu welchen diese Säure eine schwächere Affinität hat, werden durch höhere Temperatur in Säure und Basis zersetzt; wird dann zur Austreibung der Säure eine sehr hohe Temperatur erfordert, so zersetzt sich auch die ausgetriebene Schwefelsäure dem grössten Theil nach in schwefligsaures- und Sauerstoff-Gas, wie dieses z. B. bei dem schwefelsauren Kupferoxyd der Fall ist. Weit besser, als die schwefelsauren, lassen sich die salpetersauren Salze zur Darstellung des Sauerstoffgases benützen, weil diese in der Glühhitze sämmtlich zersetzt werden; man erhält dabei aus einigen anfangs ziemlich reines Sauerstoffgas, indem sich untersalpetrigsaures Salz bildet; später wird auch dieses zersetzt und man erhält dann ein Gemeng von Sauerstoffgas und Stickgas (salpetersaures Kali). Andere salpetersaure Salze zersetzen sich in salpetrige Säure und in Sauerstoffgas (salpetersaures Bleioxyd); in noch anderen, wie in der salpetersauren Alaunerde, befindet sich die Säure in so loser Verbindung, dass sie beim Erhitzen des Salzes unzersetzt überdestillirt. Ehmals hat man sich des salpetersauren Kalis häufig zur Darstellung des Sauerstoffgases bedient. — Noch weit mehr, als die salpetersauren Salze, sind die Verbindungen der Sauerstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods mit Salzbasen zur Darstellung des Sauerstoffgases anwendbar, weil, wenn auch eines der genannten Radicale nebst

dem Sauerstoffgas in Freiheit gesetzt wird, die Entfernung desselben, wie wir schon gesehen haben, keine Schwierigkeit hat. Hat eines dieser Radicale zu dem Metall der Basis eine grosse Affinität, so erhält man bei der Zersetzung solcher Salze durch Glühhitze, wie schon angeführt wurde, nicht blos den Sauerstoff der Säure, sondern auch den der Basis als Sauerstoffgas, indem sich das Radical mit dem Metall der Basis verbindet. Dieses findet bei den Verbindungen der genannten Säuren mit den Alkalien statt.

Unter den genannten Salzen bedient man sich gewöhnlich des chlorsauren Kalis zur Darstellung des Sauerstoffgases, indem man dieses Salz in einer kleinen gläsernen Retorte bis zur Zersetzung erhitzt, wobei sich Sauerstoffgas entwickelt und Chlorkalium zurückbleibt; man fängt das Gas erst dann auf, wenn man überzeugt ist, dass die atmosphärische Luft der Retorte gänzlich ausgetrieben ist. Dieser Methode bedient man sich immer da, wo völlige Reinheit des Sauerstoffgases erfordert wird, denn das aus Braunstein erhaltene Gas ist häufig mit kohlensaurem Gas verunreinigt, weil der Braunstein oft etwas kohlensauren Kalk beigemengt enthält; kommt es auf absolute Reinheit des Sauerstoffgases nicht an, so stellt man dasselbe durch Glühen von Braunstein, bisweilen auch durch Erhitzen von Quecksilberoxyd dar. Die übrigen Methoden werden nicht leicht in Anwendung gebracht.

Der sauerstoffhaltigen organischen, aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohle, oder aus Sauerstoff, Wasserstoff, Kohle und Stickstoff bestehenden Verbindungen kann man sich zur Darstellung des Sauerstoffgases unmittelbar nicht bedienen, weil bei allen Zersetzungen, die man mit denselben vornimmt, der Sauerstoff immer in Verbindung mit Kohle (als kohlensaures Gas oder Kohlenoxydgas), oder in Verbindung mit Wasserstoff (als Wasser), oder zum Theil in Verbindung mit Stickstoff, (als Salpetersäure) ausgeschieden wird.

Verbindungen des Wasserstoffs mit andern Elementen.

Nach den Verbindungen des Sauerstoffs müssen wir vor allen andern die des *Wasserstoffs* betrachten, schon desswegen, weil sehr viele Verbindungen des Wasserstoffs in eine nahe Beziehung zu vielen Sauerstoffverbindungen dadurch gesetzt werden, dass der Wasserstoff einer Wasserstoffverbindung mit dem Sauerstoff einer Sauerstoffverbindung zu Wasser sich verbinden kann, wodurch dann dem Radical der Wasserstoffverbindung Veranlassung gegeben wird, sich mit dem Radical der Sauerstoffverbindung zu verbinden, und weil sogar der Wasserstoff mehrere Verbindungen bildet, die gewissen Sauerstoffverbindungen analog sind.

Mit dem *Sauerstoff* bildet der Wasserstoff, wie schon erwähnt wurde, eine höchst indifferente Verbindung, das *Wasser*. Diese Verbindung ist aber nicht nur durch die grosse Rolle, welche sie in der belebten und leblosen Natur spielt, sondern auch durch den mächtigen Einfluss, welchen sie auf die chemischen Verbindungen ausübt, von denen so viele durch den Einfluss des Wassers gebildet und zersetzt werden, die wichtigste aller chemischen Verbindungen.

Das Wasser verbindet sich mit keinem einzigen Metall, und unter den nicht-metallischen Elementen löst es nur die einander so ähnlichen Elemente, Chlor, Brom und Jod auf. Von den gasförmigen Elementen: Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Stickgas verschluckt es nur eine sehr geringe Menge. Chlor und Brom bilden überdiess mit Wasser krystallisirte Verbindungen, die von einer grösseren Menge Wasser zu einer Flüssigkeit gelöst werden. Das Wasser verbindet sich ferner, wie schon bemerkt worden, mit Säuren und mit Salzbasen und spielt in diesen Verbindungen die Rolle der Salzbasis oder Säure. Diese Verbindung erfolgt oft unter sehr heftiger Wärmeentwicklung (Schwefelsäure, Kalk) und ist in manchen Fällen eine so innige, dass sie selbst durch Glüh-

hitze nicht zersetzt wird und das Wasser nur durch Zusatz einer Salzbasis, wenn es mit einer Säure, und durch Zusatz einer Säure, wenn es mit einer Salzbasis verbunden war, aus der Verbindung ausgetrieben werden kann (Phosphorsäure, Kali u. s. f.). Mit vielen Säuren und Salzbasen verbindet sich das Wasser in mehr als Einem Verhältniss. Diejenige Verbindung, welche die geringste Menge von Wasser enthält, ist die innigste und stellt in der Regel (Vitriolöl macht eine Ausnahme) einen festen, nicht krystallisirten Körper dar; kommt eine grössere Menge von Wasser hinzu, so verwandelt diese, loser gebundene Wassermenge, die feste Verbindung in einen von ebenen Flächen regelmässig begrenzten Körper, in einen *Krystall.* Die geringste, inniger gebundene Wassermenge pflegt man *Hydratwasser*, die weiter hinzukommende, die feste Verbindung in einen Krystall verwandelnde Wassermenge dagegen *Krystallwasser* zu nennen. — So bilden wasserfreies Kali, wasserfreie Phosphorsäure mit wenig Wasser: Kali — Phosphorsäure — Hydrat; mit mehr Wasser: krystallisirtes Kali, krystallisirte Phosphorsäure, Kali — Phosphorsäure — Hydrat mit Krystallwasser. Die krystallisirte Verbindung von Chlor und Brom mit Wasser pflegt man gleichfalls ein Hydrat zu nennen. — Auch viele Salze verbinden sich mit Wasser zu krystallisirten Körpern, die dann ihre regelmässige Form, Durchsichtigkeit, oft selbst ihre Farbe diesem Wassergehalt verdanken. Diese Verbindung ist ebenfalls oft von einer starken Wärmeentwicklung begleitet (schwefelsaure Bittererde). Viele Salze nehmen, sowohl wenn sie mit Wasser befeuchtet werden, als wenn sie aus einer wässrigen Lösung anschiessen, Wasser in ihre Zusammensetzung auf, und zwar nimmt unter verschiedenen Umständen, je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger concentrirt und warm ist, dasselbe Salz häufig verschiedene Mengen von Wasser auf. Das mit *Salzen* verbundene Wasser wird immer *Krystallwasser* (nicht Hydratwasser) genannt. — Bei der ausführlichen Betrachtung der Salze werde ich hierauf noch einmal zurükkommen.

Eine grössere Menge von Sauerstoff als die, welche im Wasser vorkommt, bildet mit dem Wasserstoff ein durch höchst merkwürdige Eigenschaften ausgezeichnetes Superoxyd.

Mit den dem Sauerstoff analogen nicht-metallischen Elementen, dem *Chlor*, *Brom*, *Jod*, dem hypothetischen *Fluor*, so wie mit dem *Schwefel*, *Selen*, die dem Sauerstoff schon entfernter stehen, bildet der Wasserstoff Verbindungen, die saurer Natur sind, und zwar mit Chlor, Fluor und Selen eine einzige, die Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure), Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure) und die Selenwasserstoffsäure; mit Brom, Jod, Schwefel zwei, die Hydrobromsäure und hydrobromige Säure, die Hydriodsäure und hydriodige Säure, die Hydrothionsäure und hydrothionige Säure. — Die Namen: *Hydriodsäure*, *Hydrothionsäure* (nach θειον, Schwefel, gebildet) u. s. f., bezeichnen eine Säure, die aus Jod, Schwefel und aus Wasserstoff besteht. *Hydriodige*, *hydrothionige* Säure u. s. f. bezeichnen eine aus denselben Elementen zusammengesetzte Säure, die aber *weniger Wasserstoff* enthält, als die Hydriod- und Hydrothion-Säure, gerade wie z. B. „schweflige Säure" eine Sauerstoffsäure des Schwefels bezeichnet, welche weniger Sauerstoff enthält als die „Schwefelsäure."

Mit dem *Kohlenstoff* und dem *Phosphor* bildet der Wasserstoff keine saure Verbindungen; aber mit einem aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzten Körper, dem *Cyan*, bildet der Wasserstoff die höchst merkwürdige Cyanwasserstoffsäure (Blausäure). Dieses Cyan, obgleich zusammengesetzt, verhält sich wie ein dem Chlor, Brom u. s. f. analoges Element und bildet, wie diese, sowohl mit Wasserstoff als mit Sauerstoff, Säuren.

Unter den Metallen finden sich nur sehr wenige, die überhaupt fähig sind, sich mit dem Wasserstoff zu verbinden, und es sind gerade solche, (Tellur, Arsenik) die einigen nicht-metallischen Körpern in mehrfacher Beziehung sehr analog sind. Ein einziges Metall, das Tellur, bildet mit Wasserstoff eine Säure. — Mit dem *Arsenik* bildet der Was-

serstoff keine saure Verbindung. Mit dem *Stickstoff* allein bildet er eine ausgezeichnete Salzbasis, das Ammoniak, und die Verbindung des Wasserstoffs mit Phosphor könnte man vielleicht auch den basischen Verbindungen beizählen. — Auf alle diese Verbindungen werde ich später zurükkommen. — Eine Verbindung des Wasserstoffs mit *Bor* ist nicht mit Sicherheit bekannt.

Der Wasserstoff wird wegen seiner grossen Affinität zum Sauerstoff und zum Chlor nicht selten zu der Zersetzung von Metalloxyden und Chlormetallen gebraucht; in höherer Temperatur verbindet er sich mit dem Sauerstoff mehrerer Oxyde, so wie mit dem Chlor mehrerer Chlormetalle, zu Wasser oder zu Chlorwasserstoffsäure, und man erhält auf diese Weise das in solchen Verbindungen enthaltene Metall in einem sehr reinen Zustand. — So werden die Oxyde des Bleis, Eisens, Nickels, Kobalts, Kupfers, Urans u. s. f., die Säuren des Wolframs, Molybdäns u. s. f., überhaupt alle Oxyde der schweren Metalle, mit Ausnahme der Oxyde des Zinks, Mangans, Ceriums, Titans, Tantals, Chroms und Vanadins reducirt, wenn man trockenes Wasserstoffgas durch das in einer Porzellanröhre glühende Oxyd so lange hindurchleitet, als die Bildung von Wasser am andern Ende der Röhre bemerkt wird, hierauf den Apparat, indess beständig Wasserstoffgas durch denselben hindurch strömt, erkalten lässt. Selten reicht übrigens die Hitze, welche auf diese Weise hervorgebracht werden kann, zum Schmelzen des Metalls hin. In einigen Fällen, wie z. B. bei den Eisenoxyden, wird nicht einmal Glühhitze erfordert, um die Reduction zu bewerkstelligen. — Die Oxyde aller leichten Metalle (der Alkali- und Erd-Metalle) werden durch Glühen mit Wasserstoffgas nicht zersetzt. — Eben so werden die Chlorverbindungen der Alkali- und Erd-Metalle durch Wasserstoffgas nicht zersetzt, dagegen mehrere Chlorverbindungen der schweren Metalle; jedoch lassen sich, wie es scheint wegen der leichteren Verdampfbarkeit der Chlormetalle, welche eine Einwirkung des Wasserstoffs auf das Chlormetall bei höherer Temperatur nicht so gut gestattet, weniger Chlormetalle durch Wasser-

stoff zersetzen, als sich Metalloxyde durch denselben zersetzen lassen. So wird z. B. Chlorkupfer, Chloruranchlorkalium durch Glühen mit Wasserstoffgas zersetzt; ersteres zerfällt in Salzsäure und metallisches Kupfer, letzteres in Salzsäure, metallisches Uran und Chlorkalium, weil diese letztere Verbindung durch Wasserstoff nicht zersetzt wird; sie kann durch Auflösen in Wasser von dem gebildeten metallischen Uran getrennt werden. — Selbst die Verwandtschaft des Wasserstoffs zu dem Schwefel, ungeachtet sie weit schwächer ist, als die Verwandtschaft desselben zu dem Chlor, kann dazu benützt werden, um das Metall aus einigen Schwefelmetallen, wie namentlich Schwefelantimon, Schwefelwissmuth, Schwefelsilber zu isoliren; der Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefel dieser Metalle in der Glühhitze zu Schwefelwasserstoffgas.

Darstellung des Wasserstoffgases und seiner Verbindungen mit dem Sauerstoff.

1) Das *Wasserstoffgas* wird gewöhnlich aus dem Wasser dargestellt. Man kann das Wasser durch den Einfluss der Elektricität zersetzen, wie ich bei dem Sauerstoff (S. 77.) angeführt habe. Da der Wasserstoff so wenig Neigung hat, sich mit Metallen zu verbinden, so ist es gleichgültig, welches Metall dazu gebraucht wird, dem Wasser die negative Elektricität der Säule zuzuführen; soll aber bei dieser Zersetzung des Wassers blos Wasserstoffgas zum Vorschein kommen, so muss der Metalldraht, welcher dem Wasser die positive Elektricität der Säule zuführt, ein leicht oxydirbares Metall, am besten Messing (eine Verbindung von Kupfer und Zink) seyn; dann wird der Sauerstoff nicht gasförmig frei, sondern verbindet sich mit dem Metall. — Gewöhnlich stellt man das Wasserstoffgas aus dem Wasser auf die Weise dar, dass man auf dasselbe Metalle einwirken lässt, welche eine grosse Affinität zu dem Sauerstoff haben. Die Alkalimetalle (Kalium, Natrium u. s. f.) verbinden sich schon bei der gewöhn-

lichen Temperatur mit dem Sauerstoff des Wassers und entwickeln daher Wasserstoffgas; Eisen, Zink, Zinn und einige andere Metalle zersetzen das Wasser erst in der Glühhitze; man erhält daher Wasserstoffgas, wenn man einen mit Eisendraht und Eisenfeile (Eisenfeile allein würde zu leicht verstopfen) gefüllten und durch einen länglichten Ofen hindurchgesteckten Flintenlauf von der einen Seite mit einer gläsernen Retorte, von der andern mit einer gekrümmten, unter Wasser führenden Röhre in Verbindung setzt, und sobald der Flintenlauf rothglühend ist, das Wasser der Retorte ins Sieden bringt, dessen Dämpfe so durch das glühende Eisen hindurchgeleitet und von demselben zersetzt werden; der Sauerstoff des Wassers verbindet sich hiebei mit dem Eisen zu Oxydul und der Wasserstoff wird gasförmig frei und kann über Wasser aufgefangen werden, da er von demselben nicht merkbar verschluckt wird. Die genannten Metalle zersetzen das Wasser schon bei der gewöhnlichen Temperatur, wenn man eine Säure zusetzt, welche sich mit dem durch den Sauerstoff des Wassers zu bildenden Metalloxyd verbinden kann und durch ihre Affinität zu diesem Oxyd die Zersetzung des Wassers begünstigt und dadurch die ausserdem erforderliche höhere Temperatur gleichsam ersetzt. Man stellt daher das Wasserstoffgas gewöhnlich aus Zink und verdünnter Schwefelsäure dar, welche in einer gläsernen Retorte zusammengebracht werden, und fängt das Gas erst auf, nachdem alle atmosphärische Luft der Retorte ausgetrieben ist. — Um eine Beimengung von atmosphärischer Luft zu vermeiden, kann man auch in eine kleine Retorte Zink legen, dieselbe fast ganz mit Wasser und dann vollends mit Vitriolöl auffüllen, welches, ohne sich sogleich mit dem Wasser der Retorte zu vermischen, zu dem Zink hinunterfliesst. — Bei diesem Process bildet sich Wasserstoffgas und schwefelsaures Zinkoxyd, welches Salz durch Abdampfen der Flüssigkeit in farblosen Krystallen erhalten wird. Eisen lässt sich, wie

Zink, anwenden, nur ist das erhaltene Wasserstoffgas nicht so rein, sondern enthält etwas Kohlenwasserstoffgas, da alles Eisen immer noch eine gewisse Menge von Kohle enthält. — Die nicht-metallischen brennbaren Elemente sind zur Darstellung des Wasserstoffgases nicht so tauglich, wie die metallischen, theils weil sie selbst weit mehr geneigt sind, mit dem Wasserstoff sich zu verbinden (Phosphor), theils weil sie mit dem Sauerstoff des Wassers gasförmige Verbindungen bilden, die sich dem Wasserstoffgas beimengen würden (Kohle).

2) Das *Wasser* ist in der Natur so verbreitet, dass man den Wasserstoff mit dem Sauerstoff nie in der Absicht verbindet, um Wasser zu erhalten, vielmehr stellt man den Wasserstoff, der in der Natur nie in reinem Zustand angetroffen wird, immer aus dem Wasser dar. Das Regenwasser, welches aufgesammelt wird, nachdem es lange geregnet hatte, ist ein ziemlich reines Wasser; aber auch aus gewöhnlichem Brunnenwasser, das durch verschiedene Salze, welche es aufgelöst enthält, verunreinigt ist, lässt sich durch die sogenannte Destillation leicht ein reines Wasser darstellen. Man bringt nemlich dieses Wasser in einem Apparat ins Sieden, der so eingerichtet ist, dass die entstehenden Wasserdämpfe nicht in die Luft gehen, sondern verdichtet und als reines, tropfbar-flüssiges Wasser aufgesammelt werden können, z. B. in einer Retorte mit Vorlage; die Salze, welche nicht verflüchtigt werden, bleiben zurück. *) — Die Verbindung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der Luft zu Wasser, wobei immer genau zwei Maasse Wasserstoffgas mit einem Maass

*) *Destillation* wird eine solche Operation genannt, wenn der durch die Einwirkung der Wärme in Gas oder Dampf verwandelte Körper durch Kälte sich zu einer *tropfbaren Flüssigkeit*; *Sublimation*, wenn er sich zu einer *festen Materie* verdichtet.

Sauerstoffgas sich vereinigen, lässt sich übrigens auf verschiedene Weise bewerkstelligen: a) durch höhere Temperatur, z. B. durch einen flammenden Körper oder einen glühenden Eisendraht, so wie durch rasche Zusammendrückung der in gehörigem Verhältniss gemengten Gase, wodurch eine Temperaturerhöhung hervorgebracht wird. b) Durch den elektrischen Funken, den man durch das Gasgemenge schlagen lässt. c) Durch mehrere, fein zertheilte, Metalle, namentlich fein zertheiltes Platin (Platinschwamm), auch andere, nicht-metallische feste Körper. Die Verbindung erfolgt schon bei der gewöhnlichen Temperatur, entweder rasch unter Verpuffung und Feuerentwicklung (reiner Platinschwamm), oder ohne Verpuffung, unter blosser Wärmeentwicklung (schwammiges Iridium), oder erst bei mehr oder weniger erhöhter, jedoch niedererer Temperatur, als diejenige ist, bei welcher die Verbindung gewöhnlich erfolgt (fein zertheiltes Silber, Gold, Bimstein, Porzellan, Bergkrystall, Glas u. s. f.). *Wie* diese festen Körper die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser bewirken, kann bis jetzt auf keine ganz genügende Weise erklärt werden. Ich werde später auf diese Erscheinung zurückkommen.

Das Wasser ist eine farblose, geschmak- und geruchlose Flüssigkeit von 1.000 specif. Gewicht. Es wird bei 0°, wenn Bewegung statt findet, oder, in völliger Ruhe, bisweilen erst bei —10° fest (Eis). — Auch bei *sehr heftiger* Bewegung kann das Wasser einige Grade unter 0 abgekühlt werden, ohne zu gefrieren, wie sich aus den Erscheinungen von Grundeisbildung in reissenden Strömen ergibt. — Die Krystallform des Eises kennt man noch nicht nach allen Beziehungen; man weiss blos, dass sie ein 6seitiges Prisma ist, worauf sich auch die Schneefiguren beziehen, in welchen gewöhnlich aus einem Mittelpunkt 6 Strahlen unter 60° ausgehen. Das Eis ist leichter als Wasser (von 0.93 spec. Gew.)

und leitet die Wärme schlecht. Die höchste Dichtigkeit (*d. h.* die grösste specif. Schwere) zeigt das Wasser bei +4°.1; unter und über dieser Temperatur ist es specifisch leichter. — Wenn daher das Wasser an der Oberfläche eines ruhigen Sees bis auf +4°.1 erkaltet, so fliesst es vermöge seiner grösseren specifischen Schwere auf den Boden und das wärmere Wasser steigt in die Höhe, und so wird nach und nach das ganze Wasser des Sees auf + 4°.1 abgekühlt. Das an der Oberfläche noch mehr erkaltende Wasser wird leichter und gefriert. Da aber das Eis ein schlechter Wärmeleiter ist, so bleibt das Wasser unter der Eisdecke warm und flüssig, und die in demselben lebenden Thiere werden auf diese Weise auch in strengen Wintern vor dem Untergang geschützt. — Da sich das Wasser bei seinem Gefrieren bedeutend ausdehnt, so kann es dadurch sehr starke Gefässe zersprengen. — Bei einem Barometerstand von 28 Par. Zoll siedet das Wasser bei 100°.; ein Würfeldecimeter (Liter) Wasser wiegt bei +4.44° der hunderttheiligen Skale 1000 Gramme. — Das neue französische Maass- und Gewichts-System gründet sich auf die Messung des durch Paris gehenden Bogens eines Meridians der Erde. Die Einheit des Längenmasses, der Meter, ist der zehnmillionste Theil eines Erdmeridians, mithin eine Grösse, die keinen Veränderungen unterworfen ist. Dasselbe gilt von dem Grammgewicht, welches sich auf den Meter, und auf eine immer von gleicher Beschaffenheit zu erhaltende Flüssigkeit, nemlich das Wasser bezieht; 1 Meter beträgt etwas weniger als 3 franz. Fuss und 1 Zoll; 1 Gramm etwas mehr als 16 Gran Nürnb. Gewicht.

Ein Gemeng von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas im Verhältniss, wie sie Wasser bilden, also von 2 Maassen des ersteren auf 1 Maass des letzteren wird *Knallluft* genannt; beim Entzünden desselben, wobei Wasser gebildet wird, entsteht ein äusserst heftiger Knall. Dieses Gemeng ist so leicht entzündlich (schon durch einen rothglühenden Eisendraht oder Kohle lässt es sich entzünden), und entwickelt beim Verbrennen eine so starke Hitze, dass die (*S.* 27.) erwähnte Sicherheitslampe vor einer Explosion nicht schützen

würde. Man bedient sich bisweilen der in metallenen Behältern comprimirten Knallluft, um sehr hohe Hitzegrade hervorzubringen und die am schwierigsten schmelzbaren Körper zu schmelzen; man lässt die Luft durch eine enge Röhre ausströmen und zündet sie an. — Wenn die Röhre sehr eng ist, und noch überdiess das Gas schnell ausströmt, so kühlen ihre Wandungen so stark ab, dass die Flamme nicht in den Behälter zurückschlagen kann. Der Versuch, auf diese Weise angestellt, ist jedoch lebensgefährlich. Man hat daher vorgeschlagen, in die Röhre, aus welcher man das Gas ausströmen lässt, mehrere Scheiben von Drahtgeflechte zu legen, damit durch diese die Flamme so stark abgekühlt werde, dass sich das Gas in dem Behälter nicht entzünden könne. Ganz gefahrlos aber wird der Versuch auf die Weise angestellt, dass man jedes der beiden Gase aus einem besonderen Behälter ausströmen und sie erst kurz vor der Verbrennung zusammentreten lässt; oder noch einfacher, dass man eine Wasserstoffgasflamme durch Sauerstoffgas anbläst; die Wirkung ist dann freilich schwächer.

3) *Wasserstoffsuperoxyd.* Es wurde oben (S. 67.) angeführt, dass der gewöhnliche Charakter der Superoxyde der ist, dass sie in Berührung mit einer unorganischen (binären) Sauerstoffsäure, deren Radical auf der höchsten Oxydationsstufe sich befindet, in Oxyd (Salzbasis) und Sauerstoff zersetzt werden, *) wobei letzterer als Gas frei wird, während das entstandene Oxyd mit der Säure sich zu einem Salz verbindet; dass sie aber, wenn die Säure eine stärkere Wasserstoffsäu-

*) Befindet sich das brennbare Element der Sauerstoffsäure nicht auf der höchsten Oxydationsstufe, so wird der überschüssige Sauerstoff des Superoxyds dazu verwendet, die Säure in die sauerstoffreichere Säure zu verwandeln, die sich mit der aus dem Superoxyd hervorgegangenen Salzbasis zu einem Salz verbindet; so bildet schweflige und salpetrige Säure mit Mangansuperoxyd blos schwefelsaures und salpetersaures Manganoxydul, ohne dass Sauerstoffgas entwickelt wird.

re ist, so zersetzt werden, dass der überschüssige Sauerstoff des Superoxyds mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser sich verbindet, mithin nicht als Sauerstoffgas frei wird, dass dagegen das mit diesem Wasserstoff verbundene Radical der Wasserstoffsäure (Chlor, Brom u. s. f.) in Freiheit gesetzt wird, während die durch Zersetzung des Superoxyds entstandene Salzbasis mit einem andern Theil Säure, der keine Zersetzung erlitten hat, zu einem wasserstoffsauren Salz sich verbindet. — Mangansuperoxyd z. B. ist = Manganoxydul + Sauerstoff: wirkt wässrige Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) auf dieses Superoxyd ein, so verbindet sich ein Theil derselben mit dem Manganoxydul zu einem Salz, während der Sauerstoff in seinem status nascens mit dem Wasserstoff eines andern Theils Chlorwasserstoffsäure Wasser bildet, und das Chlor aus diesem Theil in Freiheit setzt.

Eine Ausnahme von diesem Verhalten macht das Superoxyd eines Alkalimetalls, das Baryumsuperoxyd. Dieses wird zwar schon durch heisses Wasser in Sauerstoff, der sich gasförmig entwickelt, und in Baryt zersetzt, der sich im Wasser löst; kommt es aber mit wässrigen Sauerstoffsäuren, die keine grosse Neigung haben, durch Aufnahme von mehr Sauerstoff sich in eine sauerstoffreichere Säure zu verwandeln, (wie dieses z. B. bei der schwefligen Säure der Fall ist, die so geneigt ist, durch Aufnahme von Sauerstoff sich in Schwefelsäure zu verwandeln) oder mit der stärksten der Wasserstoffsäuren, der wässrigen Chlorwasserstoffsäure, in Berührung, so wird der überschüssige Sauerstoff des Superoxyds nicht frei, verbindet sich auch nicht, wie man erwarten sollte, mit dem Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser, sondern tritt vielmehr mit einem Theil Wasser der wässrigen Säuren in Verbindung und verwandelt dieses in ein Superoxyd des Wasserstoffs. — Schwächere, leichter zersetzbare Wasserstoffsäuren, wie Iodwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff, können kein Superoxyd des Wasserstoffs erzeugen, weil sie in Berührung mit diesem Superoxyd in Iod oder Schwefel und in Wasser sich zersetzen. — Da das Wasserstoffsuperoxyd

durch erhöhte Temperatur in Wasser und Sauerstoffgas sich zersetzt, so lässt man die Säure möglichst kalt auf das Baryumsuperoxyd einwirken. Man vertheilt also dieses Superoxyd in kalter wässriger Salzsäure: es zersetzt sich in Baryt, der mit der Salzsäure in Verbindung tritt, und in Sauerstoff, der nicht als Gas frei wird, sondern sich mit dem Wasser der Säure verbindet; die Flüssigkeit enthält daher salzsauren Baryt, viel Wasser und wenig Wasserstoffsuperoxyd. Man setzt nun eine Säure (Schwefelsäure) zu, die mit Baryt eine in Wasser und Säuren unauflösliche Verbindung bildet, so lange, bis aller Baryt in Verbindung mit dieser Säure ausgeschieden ist und filtrirt die Flüssigkeit von dem unauflöslichen schwefelsauren Baryt ab. Die ganze Menge der Salzsäure, welche ursprünglich mit dem Baryumsuperoxyd in Berührung gebracht worden war, befindet sich nun wieder in freiem Zustand und kann die gleiche Menge von Baryumsuperoxyd, wie zuvor, auflösen; die Flüssigkeit enthält dann salzsauren Baryt, Wasser und eine grössere Menge Wasserstoffsuperoxyd, als früher. Man schlägt wieder den Baryt durch Schwefelsäure nieder, filtrirt, löst von neuem Baryumsuperoxyd in der frei gewordenen Salzsäure auf und wiederholt diese Operationen so lange, bis man eine Flüssigkeit erhält, die Salzsäure, Wasser und eine grosse Menge Wasserstoffsuperoxyd enthält. Um jetzt das Wasserstoffsuperoxyd zu isoliren, muss vor Allem die Salzsäure entfernt werden. Es gibt nur ein einziges Oxyd, das Silberoxyd, welches mit der Salzsäure eine unauflösliche Verbindung bildet, oder vielmehr mit der Salzsäure sich in unauflösliches Chlorsilber und Wasser zersetzt; aber dieses Oxyd kann in seinem reinen Zustand zur Ausscheidung der Salzsäure nicht gebraucht werden, weil es das Wasserstoffsuperoxyd mit ausserordentlicher Heftigkeit in Wasser und Sauerstoffgas zersetzen würde; wohl aber kann man hierzu die Verbindung des Silberoxyds mit Schwefelsäure gebrau-

chen, welche nicht zersetzend auf das Wasserstoffsuperoxyd einwirkt. Man setzt daher genau so viel schwefelsaures Silberoxyd zu, dass die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit weder Silberoxyd noch Salzsäure enthält. Die Flüssigkeit enthält jetzt statt der Salzsäure, Schwefelsäure; denn indem das Silberoxyd des schwefelsauren Silberoxyds mit der Salzsäure Chlorsilber und Wasser bildete, musste die mit demselben verbundene Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Um nun die Schwefelsäure zu entfernen, setzt man mit Wasser angerührten Baryt oder kohlensauren Baryt zu und filtrirt; wäre der Baryt im Ueberschuss (was man daran erkennt, dass die Flüssigkeit durch Schwefelsäure getrübt wird), so schlägt man denselben durch verdünnte Schwefelsäure nieder, so, dass eher die Schwefelsäure, als der Baryt in kleinem Ueberschuss sich befindet. Die Flüssigkeit enthält jetzt blos Wasserstoffsuperoxyd und Wasser; um letzteres ganz oder doch grösstentheils zu entfernen, bringt man sie unter den Recipienten einer Luftpumpe über eine vitriolölhaltende Schaale: das Wasser verdampft vorzugsweise, und seine Dämpfe werden von dem Vitriolöl verschluckt, so dass die Verdampfung ununterbrochen fortgehen kann. Will man die Concentration sehr weit treiben, so muss man der Flüssigkeit ein paar Tropfen verdünnte Schwefelsäure zusetzen, weil ohne dieses das Wasserstoffsuperoxyd schon dann zersetzt würde, wenn es noch viel Wasser beigemischt enthält. Wenn die Flüssigkeit das 475fache ihres Volumens Sauerstoffgas beim Zersetzen entwickelt, so darf sie nicht länger unter dem Recipienten gelassen werden, weil sie sonst als Ganzes im luftleeren Raum verdampfen würde.

Das möglichst wasserfreie Wasserstoffsuperoxyd ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von 1. 452 spec. Gewicht, ohne Geruch, von herbem, bitterem Geschmak, röthet Lacmus nicht, bleicht verschiedene Pflanzenfarben, macht die Oberhaut augenblicklich weiss und erregt nachher ein hefti-

ges Jucken. Es zersetzt sich in Berührung mit verschiedenen Körpern, Metallen (namentlich den edlen), Metalloxyden u. s. f., zum Theil mit ausserordentlicher Heftigkeit, unter Wärmeentwicklung, ja selbst unter Lichtentwicklung. Die Oxyde, namentlich der edlen Metalle, lassen, indem sie den überschüssigen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds frei machen, zugleich ihren eigenen Sauerstoff fahren, und werden zu Metall reducirt. Andere Oxyde oder Superoxyde, wie z. B. Kali, Mangansuperoxyd und mehrere andere, verlieren, indem sie diese Zersetzung bewirken, von ihrem eigenen Sauerstoff nichts, nehmen auch von dem aus dem Superoxyd entwickelten Sauerstoff nichts auf. — Mehrere Stoffe dagegen nehmen, indem sie das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, den überschüssigen Sauerstoff desselben ganz oder theilweise auf, und werden daher durch dasselbe zu Basen, Säuren oder Superoxyden oxydirt, und man hat auf diese Weise einige Sauerstoffverbindungen hervorgebracht, die bis jetzt auf keinem andern Weg dargestellt werden konnten. — Eine gewisse höhere Temperatur zersetzt das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoffgas. — Durch seine Verbindung mit gewissen Säuren, die nicht, wie es bei der schwefligen Säure, der Iodwasserstoffsäure, dem Schwefelwasserstoff der Fall ist, zersetzend auf dasselbe einwirken, erhält das Wasserstoffsuperoxyd eine bedeutend grössere Stabilität, d. h. es ist in einer solchen Verbindung viel weniger leicht zersetzbar, so namentlich durch seine Verbindung mit Schwefel-, Phosphor-, Salz-, Salpeter-, Arsenik-, Oxal-, Wein-, Citronen- und Essig-Säure, während seine Zersetzbarkeit durch seine Berührung mit Salzbasen immer in höherem oder geringerem Grade vermehrt wird. In dieser Beziehung kommt daher dem Wasserstoffsuperoxyd mehr ein *basischer* als ein saurer Charakter zu.

Ver-

Verbindungen des Chlors, Broms, Jods, Fluors mit andern Elementen.

Es könnte hier zugleich auch von den Verbindungen des Cyans (Kohlenstickstoffs) mit andern Elementen die Rede seyn, insofern diese die grösste Analogie mit den Chlor - u. s. f. Verbindungen haben; in anderer Hinsicht ist es jedoch viel passender, die Cyanverbindungen erst nach den Verbindungen des Kohlenstoffs, bei denen des Stickstoffs, zu betrachten.

Das Chlor zeigt stärkere Verwandtschaften, als Brom und Jod, und verbindet sich mit allen übrigen Elementen *direct*, nur allein nicht mit dem Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, mit welchen es auf Umwegen verbunden werden muss. Brom und Jod sind in ihren Verbindungen dem Chlor analog, doch verbinden sie sich, namentlich das Jod, unmittelbar nicht mit so vielen Elementen wie das Chlor. Jod zeigt z. B. keine merkbare Einwirkung auf Gold; auch sind die Verbindungen des Jods nicht so häufig von einer Wärme- und Licht-Entwicklung begleitet, wie die des Chlors und Broms.

Die Analogie dieser Körper besteht hauptsächlich darinn, dass sich alle mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der Luft direct nicht verbinden, wesswegen sie den nicht brennbaren Elementen beigezählt werden; dass sich aber alle, mit Ausnahme des Fluors, auf indirectem Weg mit dem Sauerstoff zu Säuren verbinden lassen; dass ferner alle, ohne Ausnahme, auch mit Wasserstoff Säuren bilden. Diese Elemente sind überdiess besonders geneigt, mit Metallen sich zu verbinden, und diese Verbindungen müssen wir ausführlicher betrachten, da sie mit andern sehr wichtigen chemischen Verhältnissen in einem engen Zusammenhang stehen.

Die meisten Metalle bilden, wie wir gesehen haben, mit Sauerstoff Salzbasen. Da nun das Chlor und die ana-

logen Elemente mit Wasserstoff Säuren bilden, so werden die Verbindungen des Chlors u. s. f. mit Metallen, sobald Wasser, das damit in Berührung kommt, sich zersetzt und durch seinen Wasserstoff das Chlor u. s. f. in Säure, durch seinen Sauerstoff das Metall in Salzbasis verwandelt, eine salzartige Natur erhalten.

Man wird daher diese wasserstoffsauren Salze nicht nur auf die Weise darstellen können, dass man die Basis mit der Säure sättigt, sondern auch dadurch, dass man das Metall mit Chlor u. s. f. verbindet und die Verbindung mit Wasser behandelt. Gelingt es dann, die Säure aus dieser Verbindung durch die stärkere Affinität einer andern Säure auszutreiben, so erhält man zugleich ein Mittel, eine solche Wasserstoffsäure darzustellen, ohne dass man nöthig hätte, das Radical unmittelbar mit dem Wasserstoff zu verbinden, was in den meisten Fällen beschwerlich seyn würde. — So stellt man, um Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) zu erhalten, diese Säure nie auf die Weise dar, dass man Chlor unmittelbar mit Wasserstoff verbindet, sondern dadurch, dass man ein in der Natur vorkommendes Chlormetall, Chlornatrium (Kochsalz), mit Wasser behandelt, wodurch chlorwasserstoffsaures Natron entsteht, aus welchem Salz man durch Schwefelsäure, welche sich mit dem Natron verbindet und die Chlorwasserstoffsäure austreibt, letztere Säure in isolirtem Zustand erhält. Die beiden Operationen vereinigen sich in Eine, insofern man das Chlornatrium durch wasserhaltige Schwefelsäure zersetzt.

Diese Verwandtschaft des Chlors u. s. f. zu den Metallen, oder der Chlorwasserstoffsäure zu den Metalloxyden, gibt auch ein Mittel an die Hand, das Chlor u. s. f. mit Sauerstoff zu verbinden, was direct nicht möglich ist. Mehrere Metalloxyde werden, wenn man auf sie bei höherer Temperatur Chlor u. s. f. einwirken lässt, zersetzt, es bildet sich, unter Entwicklung von Sauerstoffgas, ein Chlormetall; der freiwerdende Sauerstoff kann sich aber in diesem Fall nicht mit Chlor u. s. f. verbinden, weil die Verbin-

dungen des Chlors mit Sauerstoff schon durch eine wenig erhöhte Temperatur zersetzt werden. Lässt man dagegen Chlor u. s. f. auf im Wasser aufgelöste, besonders auf stärkere Metalloxyde (Salzbasen), wie z. B. Kali, bei der gewöhnlichen Temperatur einwirken, so bildet sich ein Chlormetall (oder salzsaures Metalloxyd) und ein chlorsaures Metalloxyd; dasselbe geschieht bei Brom und Jod. — Man kann hier annehmen, dass ein Theil Chlor mit dem Metall eines Theils des Metalloxyds zu Chlormetall sich verbinde, welches durch das vorhandene Wasser sogleich in salzsaures Metalloxyd sich verwandelt, während der Sauerstoff des zersetztwerdenden Metalloxyds in seinem status nascens mit einem andern Theil Chlor zu einer Säure sich verbindet, die mit unzersetztem Metalloxyd ein chlorsaures Salz bildet; oder man kann annehmen, dass das gebildete Chlormetall als solches sich im Wasser löst, ohne sich durch eine Wasserzersetzung in salzsaures Metalloxyd zu verwandeln; oder endlich, dass ein Theil Chlor sich mit dem Wasserstoff eines Theils Wasser zu Salzsäure sich verbinde, dass der Sauerstoff dieses Wassers mit einem andern Theil Chlor, Chlorsäure bilde, und dass die so gebildeten Säuren, die Salzsäure und die Chlorsäure mit der Salzbasis sich zu Salzen verbinden.

Obgleich das Chlor mit Sauerstoff auch solche Verbindungen bildet, die *nicht saurer* Natur sind, so ist es doch einleuchtend, dass in *diesem* Fall nur eine *Säure* sich bilden kann, gerade weil die Affinität der Salzbasis zu einer Sauerstoffverbindung des Chlors, die also saurer Natur seyn muss (denn zu den Suboxyden des Chlors hat die Salzbasis keine Affinität), die Zersetzung mitbedingt. — Die übrigen Verbindungen des Chlors, das Chloroxydul, Chloroxyd, die Ueberchlorsäure gehen dann aus der Zersetzung der so gebildeten Chlorsäure unter bestimmten Umständen hervor: das Chloroxydul aus der Zersetzung des chlorsauren Kalis durch Salzsäure, von welcher ein Theil seinen Wasserstoff an einen Theil Sauerstoff der Chlorsäure abtritt, welche dadurch zu Chloroxydulgas reducirt wird, das sich nebst dem Chlor der zersetzten Salzsäure entwickelt, während das Kali sich mit einem Theil unzersetzter

Salzsäure verbindet; das Chloroxydgas und die Ueberchlorsäure aus der Zersetzung der Chlorsäure des chlorsauren Kalis durch Schwefelsäure, einer Zersetzung, die derjenigen analog ist, welche die metallischen Suboxyde in Berührung mit Säuren erleiden, indem nemlich hier eine niederere Oxydationsstufe als die Chlorsäure, das Chloroxydgas entsteht, welches entweicht, und eine höhere, die Ueberchlorsäure, welche in Verbindung mit Kali tritt.

Auf dieser Neigung des Chlors u. s. f., sich mit Metallen zu verbinden, beruht nicht nur, wie so eben gezeigt wurde, die Möglichkeit, das Chlor u. s. f. selbst mit Sauerstoff zu verbinden, sondern auch die Möglichkeit, Metalle, namentlich solche, welche sehr wenig Affinität zu dem Sauerstoff haben, mit Sauerstoff zu verbinden. Alle Metalle welche mit Chlor u. s. f. sich verbinden, lassen sich dadurch mittelbar auch mit Sauerstoff verbinden, denn durch Wasserzersetzung wird das Chlormetall in der Regel in ein im Wasser auflösliches chlorwasserstoffsaures Metalloxyd verwandelt, in ein Salz, aus welchem durch eine stärkere Basis, die sich mit der Wasserstoffsäure verbindet, das Metalloxyd in isolirtem Zustand erhalten werden kann. So lässt sich, wenigstens die gewöhnliche Verbindung des Goldes mit Sauerstoff direct nicht darstellen; wird aber das Gold mit Chlor verbunden (was durch blosses Erhitzen des Goldes in Chlorgas geschieht), die erhaltene Verbindung hierauf in Wasser gelöst und mit Bittererde digerirt, so scheidet sich Goldoxyd aus. Auf ähnliche Weise wird Platinoxyd aus Chlorplatin erhalten. Ja selbst aus einigen im Wasser unauflöslichen Chlormetallen, wie dem Calomel (Chlorquecksilber), lässt sich durch Zusatz einer stärkeren Salzbasis (Kali), deren Metall sich mit dem Chlor verbindet, und deren Sauerstoff an das Quecksilber tritt, das Metalloxyd isolirt darstellen.

Um möglichen Missverständnissen zu begegnen, muss ich schon hier bemerken, dass in Beziehung auf das Verhalten der Wasserstoffsäuren zu den Salzbasen zwei verschiedene Ansichten aufgestellt werden können und wirklich aufgestellt werden.

1) Die Wasserstoffsäure verbindet sich, bei Gegenwart von Wasser, unmittelbar mit der Salzbasis und bildet ein wasserstoffsaures Salz.

2) Die Wasserstoffsäure verbindet sich nicht mit der Salzbasis, sondern ihr Wasserstoff bildet mit dem Sauerstoff der Basis Wasser, und ihr Radical mit dem Metall eine Verbindung, die als solche im Wasser gelöst bleibt, wenn sie überhaupt im Wasser löslich ist.

Der Kürze wegen will ich nur von dem Chlor sprechen; Alles gilt dann zugleich für die dem Chlor analogen Körper, namentlich Brom, Jod, Fluor, Cyan und selbst für Schwefel, Selen und Tellur.

Nach der erstern Ansicht muss man alle im Wasser lösliche Chlormetalle, sofern sie im Wasser gelöst sind, als salzsaure Metalloxyde (Salze) betrachten, denn zwischen einer Flüssigkeit, die Chlornatrium gelöst enthält und einer solchen, die dadurch entstanden ist, dass eine wässrige Lösung von Natron mit Salzsäure gesättigt wurde, ist keine Verschiedenheit wahrzunehmen. Man muss daher annehmen, dass wenn Chlornatrium im Wasser sich löst, es nicht als Chlornatrium, sondern nachdem es zuvor durch Wasserzersetzung in chlorwasserstoffsaures Natron verwandelt worden ist, als solches in der Auflösung sich befinde. Wird dann eine Salzauflösung dieser Art abgedampft, so werden Krystalle erhalten, die beim Erhitzen Wasser entwickeln oder nicht. Entwickeln sie kein Wasser, wie z. B. die Krystalle von Chlornatrium (Kochsalz), so stellen sie ein wahres Chlormetall dar, und man muss also annehmen, dass bei der Krystallisation des Salzes eine gegenseitige Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure und des Metalloxyds statt finde, wobei Wasser und Chlormetall gebildet wird; entwickeln sie Wasser, so kann angenommen werden, dass ein Theil dieses Wassers nicht *als Wasser* in den Krystallen enthalten, sondern dass sein Wasserstoff mit Chlor zu Salz-

säure, sein Sauerstoff mit dem Metall zu Metalloxyd verbunden und dass nur der übrige Theil des Wassers als Krystallwasser des Salzes zu betrachten sey; diese Annahme ist dem Geist der ersteren Ansicht gemäss. — So gibt der krystallisirte chlorwasserstoffsaure Baryt beim Glühen 14. 7 proc. Wasser; aber nur 7. 3 proc. sind Krystallwasser, das übrige Wasser ist nicht als gebildetes Wasser, sondern als Wasserstoff mit Chlor zu Salzsäure und als Sauerstoff mit Baryum zu Baryt verbunden in dem Salz enthalten. — In manchen Fällen ist entschieden eine Verbindung der Wasserstoffsäure mit dem Metalloxyd nicht möglich, sondern der Wasserstoff der Säure verbindet sich mit dem Sauerstoff des Oxyds in dem Augenblick zu Wasser, in welchem Säure und Oxyd mit einander in Berührung kommen und das Radical der Säure verbindet sich mit dem Metall; — so entsteht bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Silberoxyd, Chlorsilber und Wasser.

Nach der zweiten Ansicht gibt es keine chlorwasserstoffsaure Metalloxyde; alle Chlormetalle, die sich im Wasser lösen, lösen sich als Chlormetalle im Wasser auf, ohne dass sie durch Wasserzersetzung zuvor in chlorwasserstoffsaure Salze verwandelt werden. Erst dann, wenn auf eine solche Lösung eine stärkere Sauerstoffsäure einwirkt, wird das Wasser zersetzt, sein Wasserstoff verbindet sich mit dem Chlor zu Salzsäure, und sein Sauerstoff mit dem Metall zu Oxyd, das mit der Sauerstoffsäure zu Salz sich verbindet. Wird dagegen eine stärkere Wasserstoffsäure zugesetzt, so ist anzunehmen, dass diese ihren Wasserstoff an das mit dem Metall verbundene Radical abtrete, während ihr eigenes Radical sich mit dem Metall verbindet. Da nun, wie schon bemerkt wurde, zwischen einer Flüssigkeit, welche ein Chlormetall gelöst enthält, und einer solchen, die dadurch entstanden ist, dass die Salzbasis des Chlormetalls, z. B. ein im Wasser gelöstes Alkali, mit wässriger Chlorwasserstoffsäure gesättigt wird, keine Verschiedenheit wahrgenommen werden kann,

so muss in dieser Ansicht auch angenommen werden, dass in dem Augenblick, wo eine Basis mit einer Wasserstoffsäure gesättigt wird, der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff der Basis Wasser, und das Radical der Säure mit dem Metall der Basis eine Verbindung bilde, die als solche im Wasser gelöst bleibt; dass also z. B., wenn wässrige Salzsäure mit in Wasser gelöstem Kali gesättigt wird, Wasser und Chlorkalium gebildet werde, das als solches im Wasser gelöst ist.

Jede dieser beiden Ansichten hat ihre Licht- und Schatten-Seite; die erstere erscheint einfacher bei den Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit den schwächeren Salzbasen z. B. den Erden, Verbindungen, welche durch höhere Temperatur in entweichende Wasserstoffsäure und zurückbleibendes Metalloxyd (Erde) zersetzt werden. — Wenn man z. B. eine Auflösung von chlorwasserstoffsaurer Bittererde abdampft, so entweicht schon beim blossen Abdampfen etwas Chlorwasserstoffsäure und es fällt Bittererde nieder. Wollte man in diesem Fall annehmen, dass nicht chlorwasserstoffsaure Bittererde, sondern Chlormagnesium in der Flüssigkeit aufgelöst sey, so müsste zugleich angenommen werden, dass während des blossen Abdampfens Wasser *zersetzt* werde, um Chlorwasserstoffsäure und Bittererde zu *bilden*, das doch beim Zusatz von wässriger Chlorwasserstoffsäure zu Bittererde hätte *gebildet werden müssen*, um Chlormagnesium entstehen zu lassen. Eine solche Wasserzersetzung müsste ferner beim stärkeren Erhitzen der Verbindung angenommen werden, weil diese sich zuletzt in entweichende Chlorwasserstoffsäure und in Bittererde zersetzt, welcher nur sehr wenig Chlormagnesium beigemengt ist. — Dass aber auf der andern Seite einige Verbindungen von Chlorwasserstoffsäure mit Salzbasen schon durch blosse Krystallisation Chlormetalle geben, wie z. B. die Verbindungen der Chlorwasserstoffsäure mit Kali und Natron, sowie, dass sich die Chlorwasserstoffsäure mit einigen Metalloxyden (Silberoxyd, Quecksilberoxydul) unmittelbar in Chlormetall und Wasser zersetzt, spricht mehr für die letztere Ansicht.

Die Richtigkeit der ersten oder der zweiten Ansicht ist

durch keinen Versuch bestimmt entschieden; es ist möglich, dass für gewisse Fälle die erste, für andere die zweite die richtige ist, d. h. dass einige Chlormetalle als Chlormetalle, andere als salzsaure Metalloxyde im Wasser sich lösen; für die Erklärung der Erscheinungen ist es gleichgültig, welcher Ansicht man huldigt, und ich werde in einzelnen Fällen diejenige zu Grund legen, welche zur Erklärung eines Processes die bequemste ist; es ist immer sehr leicht, die nach der einen Ansicht gegebene Erklärung in diejenige zu verwandeln, welche die andere Ansicht fordern würde.

Wir haben gesehen, dass die grosse Neigung des Chlors u. s. f., sich mit solchen Elementen zu verbinden, welche mit Sauerstoff Salzbasen bilden, ein Mittel darbietet, diese Körper, und das Chlor selbst, mit Sauerstoff verbunden zu erhalten. Das Chlor u. s. f. verbindet sich aber auch direct mit mehreren Körpern, die mit Sauerstoff keine Salzbasen, sondern Säuren bilden; solche Körper sind: Bor, Phosphor, Selen, Arsenik; alle diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt, aber dann entstehen zwei Säuren, und zwar wird das Chlor u. s. f., das weit mehr geneigt ist, mit Wasserstoff als mit Sauerstoff sich zu verbinden, mit dem Wasserstoff des Wassers eine Wasserstoffsäure, der mit dem Chlor verbundene Körper dagegen mit dem Sauerstoff des Wassers eine Sauerstoffsäure bilden. Da nun Säuren gegen Säuren keine merkbare Affinität äussern, so wird man diese Säuren, die sich gewöhnlich in Absicht auf Verflüchtigbarkeit sehr verschieden verhalten, meistens leicht in isolirtem Zustand erhalten können. — So erhält man Jodwasserstoffsäure (neben phosphoriger Säure), indem man Jod, Phosphor und Wasser erwärmt; phosphorige Säure oder Phosphorsäure, indem man Chlorphosphor mit Wasser zusammenbringt, und die gebildete Chlorwasserstoffsäure durch gelindes Erwärmen verflüchtigt; Chlorbor, Chlorarsenik geben mit Wasser Salzsäure, und Borsäure oder arsenige Säure.

Aus dem bisher Gesagten ergibt sich, dass die Fähig-

keit des Chlors, Broms, Jods, mit der Mehrzahl der übrigen Elemente direct sich zu verbinden, zunächst, unter Vermittlung des Wassers, dazu benützt werden kann, diese Elemente mit Sauerstoff, das Chlor, Brom und Jod aber mit Wasserstoff zu verbinden. Bildet das Element, mit welchem das Chlor u. s. f. verbunden wird, mit Sauerstoff eine Salzbasis, so erhält man, durch Wasserzersetzung, ein wasserstoffsaures Salz, in welchem die Basis mit der Säure innig verbunden ist und aus welchem man die Wasserstoffsäure nur durch eine stärkere Säure, die sich mit der Basis verbindet, die Basis aber nur durch eine stärkere Basis, die sich mit der Wasserstoffsäure verbindet, isolirt erhalten kann. — In der Ansicht, welche die Existenz der wasserstoffsauren Salze läugnet, erhält man eine Chlor- Brom- oder Jod-Verbindung, die nur unter Einwirkung einer stärkeren wässrigen Säure oder Basis, welche durch ihre Affinität zu Salzbasen oder Säuren die Zersetzung des Wassers determiniren, zersetzt wird. Wenn z. B. im Wasser gelöstes Chlornatrium durch Schwefelsäure zersetzt wird, so sagt man: die Neigung der Schwefelsäure, sich mit Natron zu verbinden, macht, dass das Natrium auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers zu Natron oxydirt wird, wobei dann der aus dem Wasser frei werdende Wasserstoff mit dem Chlor zu Salzsäure sich verbindet, welche der stärkern Schwefelsäure weichen muss und sich gasförmig entwickelt. — Bildet aber das mit Chlor u. s. f. verbundene Element mit Sauerstoff eine Säure, so erhält man, indem die Verbindung durch Wasser zersetzt wird, zwei Säuren, welche gewöhnlich beide zugleich durch blosses Erwärmen, welches die eine verflüchtigt, die andere nicht, isolirt erhalten werden können.

Sollen also die Verbindungen des Chlors, Broms, Jods, Fluors mit Wasserstoff dargestellt werden, so kann dieses auf folgende Weisen geschehen:

a) Man verbindet diese Elemente mit einem Metall, das mit Sauerstoff eine Salzbasis bildet und zersetzt die Verbindung durch eine stärkere *wasserhaltige* Säure. — Durch *wasserfreie*,

Sauerstoffsäuren lassen sich die Chlormetalle u. s. f. bei keiner Temperatur zersetzen, wenn diese Säuren selbst, wie die Kieselsäure, Borsäure, durch höhere Temperatur nicht zersetzt werden. Wird aber eine solche wasserfreie Sauerstoffsäure durch höhere Temperatur in Sauerstoffgas und in eine niederere Oxydationsstufe zersetzt, so kann sie allerdings die Chlormetalle u. s. f. zersetzen. — So wird Chlornatrium durch wasserfreie Schwefelsäure bei Einwirkung einer wenig erhöhten Temperatur in schwefelsaures Natron, schwefligsaures- und Chlor-Gas zersetzt, indem ein Theil Schwefelsäure in schwefligsaures Gas und Sauerstoff zerfällt, welcher letztere das Natrium zu Natron oxydirt, das mit einem anderen Theil unzersetzter Schwefelsäure sich verbindet, während das Chlor des Chlornatriums neben schwefligsaurem Gas entweicht. — Treibt man aber durch ein glühendes Gemenge von Chlornatrium und wasserfreier Säure z. B. Kieselsäure, welches für sich unzersetzt bleibt, Wasserdämpfe, so tritt gleichfalls eine Zersetzung ein, es bildet sich kieselsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure, indem der Sauerstoff des Wassers mit dem Natrium zu Natron, und der Wasserstoff mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffsäure sich verbindet. — Diese Methode, die Wasserstoffsäuren des Chlors u. s. f. durch Zersetzung der Verbindungen dieser Elemente mit Metallen mittelst einer stärkeren wasserhaltigen Säure darzustellen, wird jedoch blos zur Darstellung der Chlor- und Fluor-Wasserstoffsäure angewendet, wo man überdiess nicht nöthig hat, ein solches Chlor- oder Fluor-Metall aus seinen Bestandtheilen erst zusammenzusetzen, da das Chlornatrium (Kochsalz) in ungeheurer Menge in der Natur verbreitet ist, und das Fluor ohnediess isolirt nicht erhalten werden kann, seine Verbindung mit einem Alkalimetall, dem Calcium (Flussspath), dagegen das hauptsächlichste Vorkommen des Fluors in der Natur ist. Durch Zersetzung von Chlornatrium und Fluorcalcium mittelst wasserhaltiger Schwefelsäure erhält man Chlor- oder Fluor-Wasserstoffsäure, und im ersten Fall bildet sich schwefelsaures Natron, im zweiten schwefelsaurer Kalk. — Die Brom- und Jod-Wasserstoffsäure wird aus Brom- und Jod-Metallen durch Zersetzung mittelst wasserhaltiger Sauerstoffsäuren desswegen nicht leicht dargestellt, weil das Brom und Jod mit dem Wasserstoff

eine viel weniger innige Verbindung eingehen, als Chlor und Fluor; die Brom- und Jod-Wasserstoffsäure treten einen Theil oder die ganze Menge ihres Wasserstoffs so gerne an einen Theil Sauerstoff der oxydirten Körper, namentlich der Sauerstoffsäuren, ab. So würde man durch Zersetzung von Jodnatrium mittelst Schwefelsäure nicht Jodwasserstoffsäure, sondern Jod erhalten, indem die Jodwasserstoffsäure durch Schwefelsäure in Jod, Wasser und schweflige Säure zersetzt wird. Selbst die wässrige Phosphorsäure, deren Sauerstoff doch in so inniger Verbindung mit dem Phosphor sich befindet, dass sie durch Glühhitze nicht zersetzt wird, würde einen Theil der aus Jodnatrium ausgeschiedenen Jodwasserstoffsäure zersetzen, es würde sich phosphorige Säure, Wasser und Jod bilden, welches mit der unzersetzten Jodwasserstoffsäure, zu jodhaltender Jodwasserstoffsäure (hydriodiger Säure) sich verbinden würde. — Aehnliche Zersetzungen, jedoch in weit geringerem Grade, treten bei der Einwirkung von Säuren auf Brommetalle ein, daher diese Methode zur Darstellung der Bromwasserstoffsäure eher anwendbar ist.

b) **Man verbindet diese Körper mit solchen Elementen, welche mit Sauerstoff Säuren bilden.** — Diese Methode wird *blos* zur Darstellung der Brom- und Jod-Wasserstoffsäure in Anwendung gebracht, ob sie gleich auch zur Darstellung der Chlorwasserstoffsäure gebraucht werden könnte, die aber durch die Methode n°. a. viel bequemer erhalten wird. — Man erwärmt Brom und Jod mit Phosphor und wenig Wasser; es bildet sich Brom und Jod-Wasserstoffsäure, die in Gasform entweichen, während phosphorige Säure zurückbleibt.

c) **Indem man diese Körper unmittelbar mit dem Wasserstoff des Wasserstoffgas verbindet.** — Diese Methode wird zur Darstellung dieser Wasserstoffsäuren nie angewendet aus Gründen, die von selbst einleuchten. Am leichtesten wäre sie für das Chlor ausführbar, weil dieses, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Einwirkung des Tageslichts langsam, bei Einwirkung des Sonnenlichts aber augenblicklich, unter Feuerentwicklung und Verpuffung, mit dem Wasserstoffgas zu salzsaurem Gas sich verbindet. Jod, Brom und Wasserstoffgas dagegen verbinden sich erst bei höherer Temperatur, wenn man z. B.

Joddämpfe und Wasserstoffgas durch eine glühende Porzellanröhre leitet, oder in das mit Bromdampf beladene Wasserstoffgas eine glühende Eisenstange bringt, in welchem Fall sich, jedoch blos am Umfang der Stange, Bromwasserstoffsäure bildet.

d) Indem man diese Körper mit einer schwächeren Wasserstoffsäure in Berührung bringt, welche ihren Wasserstoff an sie abtritt. — So verwandelt sich Chlor in Berührung mit Brom-Jod-Schwefel-Wasserstoffsäure, in Salzsäure unter Ausscheidung von Brom, Jod, Schwefel; Brom in Berührung mit Jod- oder Schwefel-Wasserstoffsäure in Bromwasserstoffsäure, unter Ausscheidung von Jod oder Schwefel; Jod in Berührung mit Schwefelwasserstoffsäure in Jodwasserstoffsäure, unter Ausscheidung von Schwefel. — Diese Methode wird blos zur Darstellung der Jodwasserstoffsäure angewendet, indem man in Jod, das in Wasser vertheilt ist, Schwefelwasserstoffgas streichen lässt.

Ueberhaupt aber entstehen die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods, indem man diese Körper auf verschiedene wasserstoffhaltige Verbindungen, wie Phosphorwasserstoffgas, Ammoniak, verschiedene organische Verbindungen, wie Alkohol, Aether, flüchtige Oele u. s. f. einwirken lässt, nur erhält man sie in diesen Fällen theils nicht in freiem Zustand, — wie z. B. bei der Einwirkung von Chlor auf Ammoniak, wobei, durch Zersetzung eines Theils des Ammoniaks, Chlorwasserstoffsäure und Stickgas sich bildet, welches letztere gasförmig entweicht, während die gebildete Säure mit unzersetztem Ammoniak zu Salz sich verbindet; — theils nicht rein genug. — Die Wirkung des *Bleichens* selbst, welche dem Chlor in so ausgezeichnetem Grad zukommt, beruht auf nichts Anderem, als auf der grossen Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff, welche macht, dass das Chlor mit dem Wasserstoff der organischen färbenden Materie sich zu Salzsäure verbindet, wodurch diese Materie eine solche Veränderung in ihrer Zusammensetzung erleidet, dass sie aufhört, gefärbt zu erscheinen. — Höchst wahrscheinlich ist die zerstörende Wirkung, welche das Chlor auf Ansteckungsstoffe ausübt, derselben Ursache zuzuschreiben.

Chlor, Brom und Jod gehen auch selbst unter einander Verbindungen ein, die durch Wasser zersetzt werden, wobei nur Säuren entstehen können. Das Chlor bemächtigt sich des Wasserstoffs, das Brom und Jod des Sauerstoffs des Wassers, wenn letztere mit Chlor verbunden sind. Eine Verbindung von Brom und Jod löst sich, ohne dass durch Wasserzersetzung Säuren gebildet werden, im Wasser zu einer braunrothen Flüssigkeit auf; durch Einwirkung des Sonnenlichts wird aber die Flüssigkeit entfärbt und Bromwasserstoffsäure und Jodsäure gebildet.

Die Neigung des Chlors, sich mit Metallen zu verbinden, hat zu einer sehr unerwarteten Entdeckung geführt, zu der Darstellung der *Metalle der Erden im isolirten Zustand.* Das Chlor vermag zwar für sich den Sauerstoff aus den Erden nicht auszutreiben, wie es aus den Alkalien, zu deren Metallen es eine grössere Affinität als der Sauerstoff hat, den Sauerstoff in der Glühhitze wirklich austreibt (vrgl. S. 79.): mengt man aber eine Erde mit Kohle, die ebenfalls für sich der Erde den Sauerstoff nicht zu entziehen vermag, so wirken diese beiden Elemente vereint, bei hoher Temperatur zersetzend auf die Erde ein: das Chlor verbindet sich mit dem Metall der Erde und die Kohle mit dem Sauerstoff derselben; das erhaltene Chlormetall aber tritt an ein anderes, auf gewöhnlichem Wege darstellbares Metall sein Chlor ab und dadurch lässt sich das Metall der Erde isolirt erhalten. — So erhält man z. B. aus einem glühenden Gemenge von Alaunerde und Kohle, durch welches man trockenes Chlorgas leitet, Chloraluminium, das durch Kalium in Chlorkalium und in Aluminium zersetzt werden kann. Kaltes Wasser löst das Chlorkalium mit Zurücklassung des Aluminiums auf.

Das Chlor, Brom, Jod und Fluor verbindet sich, gerade wie der Sauerstoff, mit mehreren metallischen und nichtmetallischen Körpern in mehr als einem Verhältniss, und zwar entsprechen gewöhnlich den verschiedenen, sowohl basischen als sauren Verbindungen des Sauerstoffs, Verbin-

dungen des Chlors, d. h. wenn eine solche Chlorverbindung durch Wasser zersetzt wird, so bemächtigt sich das Chlor des Wasserstoffs des Wassers und der Sauerstoff bildet mit dem brennbaren Element, Oxydul, Oxyd oder Säure, (und zwar eine Säure von geringerem oder grösserem Sauerstoffgehalt, wenn überhaupt das brennbare Element mit Sauerstoff solche verschiedene Säuren zu bilden vermag), je nach der Natur des mit dem Chlor u. s. f. verbundenen Elements, und nach der Quantität, in welcher dasselbe mit dem Chlor verbunden ist. Es kann auch der Fall eintreten, dass sich ein Theil des brennbaren Elements, ohne mit Sauerstoff verbunden zu werden, ausscheidet. — So gibt es einen Chlorphosphor, der durch Wasser in Salzsäure und phosphorige Säure, einen andern, der in Salzsäure und Phosphorsäure zersetzt wird; es gibt ein Chloreisen, das mit Wasser Salzsäure und Eisenoxydul, ein anderes, das Salzsäure und Eisenoxyd gibt; es gibt ein Chlorchrom, das durch Wasser in Salzsäure und Chromoxydul, ein anderes, das in Salzsäure und Chromsäure sich zersetzt; ein Fluormangan, das mit Wasser Flusssäure (Fluorwasserstoffsäure) und Manganoxydul, ein anderes, das Flusssäure und Mangansäure bildet u. s. f. Immer geht bei diesen Zersetzungen der Wasserstoff und Sauerstoff des Wassers ganz auf, d. h., es entwickelt sich weder Wasserstoffgas noch Sauerstoffgas; auch tritt die ganze Menge der mit einander verbundenen Elemente mit dem Sauerstoff und Wasserstoff in Verbindung. Nur bei dem der unterschwefligen Säure proportionalen Chlorschwefel scheidet sich ein Theil des Schwefels aus, weil die durch den Sauerstoff des Wassers gebildete unterschweflige Säure isolirt nicht bestehen kann, sondern sich in Schwefel und schweflige Säure zersetzt. Ausser diesem Chlorschwefel gibt es aber noch eine andere, ganz isolirt dastehende, Verbindung des Chlors mit Schwefel, die bei gleicher Menge von Chlor, mehr Schwefel enthält, und keiner bekannten Oxydationsstufe des Schwefels entspricht; diese zersetzt sich durch Wasser gleichfalls in Salzsäure, schweflige Säure und eine grössere Menge von Schwefel.

Die verschiedenen Verbindungen, welche das Chlor, Brom, Jod, Fluor, Cyan mit einem und demselben Element bilden, werden bisweilen auf eine Weise von einander unterschieden, die

derjenigen analog ist, welcher man sich zur Unterscheidung der verschiedenen Sauerstoffverbindungen, insofern diese die Natur von Salzbasen oder von Superoxyden haben, bedient. Man setzt den Namen des Elements, mit welchem sich diese Körper verbinden, voran und verbindet denselben mit dem Namen eines der genannten Elemente, Chlor, Brom u. s. f., dem man zuvor die Sylbe *ür*, oder die Sylbe *id* angehängt hat. Die Sylbe *ür* entspricht derjenigen Sauerstoffsäure oder Basis, welche die geringere, die Sylbe *id* aber derjenigen, welche die grössere Sauerstoffmenge enthält. — So bezeichnet *Phosphorchlorür* diejenige Verbindung des Phosphors mit Chlor, welche der phosphorigen Säure entspricht, d. h. welche durch Wasser in Salzsäure und phosphorige Säure zersetzt wird; *Phosphorchlorid* aber diejenige Verbindung, welche der Phosphorsäure entspricht. *Eisenchlorür* ist die dem Eisenoxydul, *Eisenchlorid* die dem Eisenoxyd entsprechende Verbindung. — Reicht man mit dieser Bezeichnungsweise nicht aus, gibt es z. B. drei solcher Verbindungen, welche den Sauerstoffverbindungen entsprechen, so bezeichnet man diejenige Verbindung, welche die grösste Menge von Chlor, Brom u. s. f. enthält, auf die Weise, dass man vor den Wortlaut, der sich in *id* endigt, noch das Wort *Super* setzt. — So ist z. B. Manganfluorür die dem Manganoxydul, Manganfluorid die dem Manganoxyd, *Mangansuperfluorid* aber die der Mangansäure entsprechende Verbindung des Fluors mit Mangan, d. h. diejenige, welche durch Wasser in Fluorwasserstoffsäure und Mangansäure zersetzt wird. — Will man aber eine Verbindung eines der Elemente Chlor, Brom u. s. f. mit einem andern überhaupt, ohne Rücksicht auf die relative Menge, in welcher sich beide verbinden, bezeichnen, so pflegt man den Namen dieser Elemente, Chlor, Brom u. s. f. voranzustellen; — so sagt man z. B. Chlorquecksilber, wenn man eine Verbindung von Chlor mit Quecksilber überhaupt bezeichnen und es unentschieden lassen will, ob die Verbindung Quecksilber-Chlorür (Calomel) oder Quecksilber-Chlorid (Sublimat) sey. — Eine bestimmtere Art, diese verschiede-

nen Verbindungen von einander zu unterscheiden, werden wir später bei der Lehre von dem Mischungsgewicht kennen lernen.

Wir haben gesehen, dass zwar die Mehrzahl der Elemente schon durch das Brennen an der Luft mit Sauerstoff verbunden werden kann, dass jedoch dieses bei einigen, sowohl nicht-metallischen als metallischen, nicht möglich ist. Diese Lücke nun wird durch das Chlor und die verwandten Körper grösstentheils ausgefüllt, indem diese Elemente, die mit dem Sauerstoff der Luft direct nicht verbindbar sind, dadurch, dass sie auf andere Oxyde zersetzend einwirken, die durch Brennen ihrer brennbaren Elemente an der Luft entstehen können, nicht nur selbst mit Sauerstoff verbunden, sondern auch zur Darstellung anderer Sauerstoffverbindungen benützt werden können, welche durch unmittelbare Verbindung ihrer Radicale mit dem Sauerstoff der Luft oder des Sauerstoffgases nicht hervorgebracht werden. — So lassen sich namentlich, wie schon gezeigt wurde, die edlen Metalle, Gold, Platin mit Sauerstoff, durch Vermittlung des Chlors, verbinden; nur das Silber macht hiervon eine Ausnahme, insofern das Chlorsilber durch andere oxydirte Salzbasen, die ihren Sauerstoff an das Silber abzugeben hätten, bei der gewöhnlichen Temperatur nicht zersetzt wird, und andererseits eine Verbindung des Silbers mit Sauerstoff bei höherer Temperatur nicht möglich ist. Wäre es aber möglich, ein Fluorsilber aus Fluor und Silber darzustellen, so würde aus diesem, da es im Wasser, sey es nun als Fluorsilber oder als fluorwasserstoffsaures Silberoxyd, löslich ist und durch Salzbasen zersetzt wird, Silberoxyd erhalten werden können. Auch gewisse Oxydationsstufen verschiedener Elemente, die durch das Brennen dieser letzteren an der Luft nicht erhalten werden, wenn sich gleich jene Elemente dabei mit Sauerstoff verbinden, lassen sich durch Vermittlung des Chlors u. s. f. darstellen. So erhält man Arseniksäure, wenn man Chlor in mit Wasser gemengte arsenige Säure streichen lässt, wobei Salzsäure und Arseniksäure gebildet wird; Quecksilberoxydul, wenn man Chlorquecksilber mit dem geringsten Chlorgehalt mit wässrigem Kali übergiesst, wobei sich Quecksilberoxydul und Chlorkalium bildet; Chromsäure, Mangansäure u. s. f. aus Chlorchrom, Fluormangan. — Dass hiebei immer der Sauerstoff des

Was-

Wassers oder eines Metalloxyds es ist, welcher die Oxydation bewirkt, und dass die oxydirende Wirkung des Chlors nur eine mittelbare ist, indem es nemlich durch seine Verwandtschaft zum Wasserstoff oder zu den Metallen, die Zersetzung des Wassers oder der Metalloxyde veranlasst, versteht sich von selbst.

Von allen Elementen können also blos der Stickstoff, das Fluor und das Silber durch die bisher beschriebenen Methoden nicht mit Sauerstoff verbunden werden. — Auf welche Weise der Stickstoff mit dem Sauerstoff verbunden werden könne, wird später gezeigt werden; das Silber lässt sich leicht durch Säuren, namentlich durch Salpetersäure und Schwefelsäure oxydiren (vergl. S. 73.), und aus dem so gebildeten salpetersauren oder schwefelsauren Silbersalz lässt sich das Silberoxyd durch ein Alkali, welches mit der Säure eine auflösliche Verbindung bildet, z. B. Kali, Natron, Kalk u. s. f. isolirt erhalten. — Eine Verbindung des Fluors mit Sauerstoff ist noch nicht dargestellt worden und wird auch nicht früher dargestellt werden können, als bis es gelungen seyn wird, das Fluor isolirt darzustellen.

Die Verbindungen des Chlors u. s. f. mit Kohlenstoff und Stickstoff lassen sich nicht direct, sondern nur auf Umwegen erhalten; ich werde später auf dieselben zurückkommen. Von Verbindungen des Fluors weiss man bis jetzt sehr wenig; man kennt nur seine Verbindungen mit Wasserstoff, Bor, Silicium und den Metallen. Die Ursache davon ist die, dass es noch nicht gelungen ist, das Fluor selbst isolirt darzustellen, wovon der Grund gewiss allein darinn zu suchen ist, dass es kein taugliches Gefäss gibt, welches das Fluor aufzunehmen vermöchte, ohne dass dieses mit der Substanz, aus welcher das Gefäss besteht, oder einem Theil derselben sich verbände. Gläserne oder porzellanene Gefässe, die Kieselsäure in ihrer Mischung enthalten, können nicht gebraucht werden, denn das Fluor würde sich augenblick-

lich mit dem Silicium der Kieselsäure verbinden und den Sauerstoff derselben frei machen; zersetzen ja sogar Fluorwasserstoffsäure und Kieselsäure einander augenblicklich in Wasser und Fluorsilicium, eine Eigenschaft, worauf das Aetzen in Glas mittelst Flusssäure beruht; metallene Gefässe würden eben so wenig gebraucht werden können, weil sich das Fluor mit dem Metall verbinden würde. — Nicht besser würde es übrigens um unsere Kenntniss von den Eigenschaften des Chlors stehen, wenn wir uns zur Darstellung desselben metallener Gefässe bedienen müssten, weil das Chlor mit allen Metallen sich verbindet. Glücklicherweise stehen uns hierzu gläserne und porzellanene Gefässe zu Gebot, welche keine Einwirkung auf das Chlor zeigen und daher die Untersuchung der Eigenschaften desselben gestatten.

Darstellung des Chlors, Broms, Jods, und der Verbindungen dieser Elemente mit den bereits betrachteten Elementen, nemlich dem Sauerstoff und Wasserstoff.

1. *Darstellung des Chlors, Broms, Jods.*

a) *Chlor.* Das Chlor findet sich im Kochsalz, welches eine Verbindung des Chlors mit einem Alkalimetall, dem Natrium ist und in der Natur in ungeheurer Menge, theils fest (Steinsalz), zum Theil in Würfeln krystallisirt, theils in Wasser gelöst vorkommt. Es gibt kein einziges Element, welches mit dem Natrium des Kochsalzes sich zu verbinden und das Chlor auszutreiben im Stande wäre; das Chlor hat zu den Alkalimetallen eine grössere Affinität als selbst der Sauerstoff, indem es aus dem Natriumoxyd in der Glühhitze den Sauerstoff als Sauerstoffgas austreibt, und sich mit dem Natrium verbindet. Man bringt daher das Chlor des Chlornatriums zuerst in Verbindung mit Wasserstoff und scheidet

dann aus dieser das Chlor aus. Wie mittelst einer stärkeren wässrigen Sauerstoffsäure, namentlich Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure aus Chlornatrium erhalten werden könne, ist bereits angedeutet worden und wird nachher specieller erörtert werden. Aus der Chlorwasserstoffsäure aber stellt man das Chlor auf die Weise dar, dass man Sauerstoff *in seinem status nascens* auf diese Säure einwirken lässt, wobei der Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser sich verbindet und das Chlor in Freiheit gesetzt wird, welches sich, zumal bei gelindem Erwärmen, gasförmig entwickelt. Sauerstoffgas wirkt, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Mitwirkung von elektrischen Schlägen, nicht zersetzend auf chlorwasserstoffsaures Gas ein. — Man erhält daher Chlor, wenn man auf wässrige Chlorwasserstoffsäure ein Superoxyd, z. B. Mangansuperoxyd, einwirken lässt. Wir können uns vorstellen, das Mangansuperoxyd bestehe aus Manganoxydul und aus überschüssigem Sauerstoff: kommt nun das Superoxyd mit der Chlorwasserstoffsäure in Berührung, so verbindet sich das Manganoxydul mit einem Theil der Säure zu chlorwasserstoffsaurem (salzsaurem) Manganoxydul, während der überschüssige Sauerstoff in seinem status nascens mit dem Wasserstoff eines andern Theils der Salzsäure zu Wasser sich verbindet und das Chlor dieses Theils in Freiheit setzt; man erhält daher salzsaures Manganoxydul (Chlormangan), Wasser und freies Chlor. Ueber Quecksilber kann das Chlorgas nicht aufgefangen werden, weil es mit diesem Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung eingeht; man fängt es daher über warmem Wasser auf, weil dieses, weniger als kaltes, dasselbe verschluckt. — Will man das Chlorgas vollkommen trocken haben, so leitet man das Gas zuerst durch eine Röhre, die eine Substanz enthält, welche den Wasserdampf begierig aufnimmt, wie z. B. Chlorcalcium, und führt dann das Gas auf den Boden einer trockenen Flasche. Die atmosphärische

Luft wird durch das schwere Chlorgas aus der Flasche ausgetrieben, und man lässt letzteres so lange in die Flasche treten, bis die Luft ganz ausgetrieben ist, was man an der Farbe des Gases im Hals der Flasche erkennt; dann zieht man die Röhre heraus und verschliesst die Flasche sogleich mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel. — Im Kleinen stellt man das Chlor am bequemsten aus Mangansuperoxyd dar, welches man mit wässriger Salzsäure übergiesst und erwärmt. Man kann aber die beiden Processe, durch deren ersten aus dem Kochsalz Salzsäure, und durch deren zweiten aus der Salzsäure Chlor dargestellt wird, mit einander verbinden, indem man in einer geräumigen Retorte ein Gemeng von 60 Kochsalz und 44 gutem Braunstein mit einem Gemisch von 98 Vitriolöl und 50 Wasser übergiesst und allmälig erwärmt, bis die Masse trocken ist. Bei diesen quantitativen Verhältnissen ist die Menge der Schwefelsäure genau hinreichend, mit dem durch Wasserzersetzung gebildeten Natron des Kochsalzes neutrales schwefelsaures Natron, und mit dem Manganoxydul des Superoxyds neutrales schwefelsaures Manganoxydul zu bilden, während der überschüssige Sauerstoff des Superoxyds genau hinreicht, den Wasserstoff der ganzen aus dem Kochsalz darstellbaren Salzsäuremenge in Wasser zu verwandeln, wodurch mithin die ganze in dem Kochsalz enthaltene Menge von Chlor als Chlorgas in Freiheit gesetzt wird. Nimmt man eine grössere Menge Schwefelsäure, namentlich so viel, dass saures schwefelsaures Natron entstehen kann, so wird die Entwicklung des Chlorgases jedenfalls bedeutend beschleunigt, und eine mässige Erwärmung reicht dann schon zur gänzlichen Austreibung des Chlors hin. Stellt man dagegen das Chlor aus Salzsäure und Braunstein dar, so wird nur die Hälfte des in der Salzsäure enthaltenen Chlors als Chlorgas frei; die andere Hälfte tritt als Salzsäure mit dem Manganoxydul (oder als Chlor mit dem Manganmetall) in Verbindung.

1 Maass Wasser verschluckt bei der gewöhnlichen Temperatur ungefähr 2 Maasse Chlorgas. Das wässrige Chlor (Chlorwasser) ist eine gelbliche Flüssigkeit vom Geruch des Chlors und von herbem, nicht saurem Geschmak. Es muss im Dunklen aufbewahrt werden, weil es sich am Licht in

Salzsäure und Sauerstoffgas zersetzt. Es gefriert ungefähr bei 0°, wobei sich Chlorhydrat und Eis bildet, das frei von Chlor ist. Mit wenig Wasser verbindet sich das Chlor schon etwas über 0° zu einer festen, gelben, krystallinischen Masse, welche Chlorhydrat ist. Wird Chlorhydrat in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Röhre bis auf 38° erwärmt, so schmilzt es und trennt sich in zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten, von denen die schwerere tropfbar-flüssiges Chlor, die leichtere durch etwas Chlor gefärbtes Wasser ist. Erwärmt man das Hydrat an der Luft, so entweicht Chlor und es bleibt chlorhaltiges Wasser zurück.

b) *Brom.* Das dem Chlor so durchaus analoge Brom kommt auch, wie es scheint, fast nur als Begleiter des Chlors in der Natur vor, jedoch in weit geringerer Menge als das Chlor. Es findet sich in geringer Menge in dem Meerwasser, in grösserer in dem Wasser des todten Meers, in den meisten Salzsoolen, einigen salzigen Mineralwassern, in allen Seegewächsen des mittelländischen Meeres (ohne Zweifel auch in andern Seegewächsen), und zwar als bromwasserstoffsaures Salz (oder als Brommetall). Das Brom ist schwächer als Chlor, d. h. es wird aus seiner Verbindung mit Metallen in der Hitze durch Chlor ausgetrieben, ebenso wird aus den im Wasser gelösten Brommetallen durch Chlor, welches man in die Auflösung leitet, das Brom in Freiheit gesetzt (indem sich salzsaures Metalloxyd oder Chlormetall bildet).

Die bromhaltenden Flüssigkeiten werden zuerst von den krystallisirbaren Salzen möglichst befreit, und aus der rückständigen Flüssigkeit (Mutterlauge) das Brom ausgeschieden.

1) Man leitet Chlorgas so lange in diese Mutterlauge, als die röthlichgelbe Färbung derselben noch zunimmt, — bei einem Ueberschuss von Chlor würde Chlorbrom gebildet werden — schüttelt hierauf die Flüssigkeit mit Aether, — einer durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol sich bilden-

den, aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden, sehr flüchtigen Flüssigkeit — welcher das Brom der Flüssigkeit entzieht, dadurch hyacinthroth sich färbt, und eine über der salzig-wässrigen Flüssigkeit schwimmende Schicht bildet, die man abgiesst. Diese Auflösung des Broms in Aether wird nun mit einer concentrirten Auflösung von Kali in Wasser geschüttelt, welche das Brom dem Aether entzieht und damit bromsaures Kali und Bromkalium (bromwasserstoffsaures Kali) bildet; der farblos gewordene Aether wird von der wässrigen Lösung dieser Salze abgegossen und kann zu neuer Ausscheidung von Brom verwendet werden. Jene wässrige Lösung von bromsaurem Kali und Bromkalium wird abgedampft, der Rückstand geglüht, — wodurch auch das bromsaure Kali unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Bromkalium verwandelt wird — und mit Braunstein und Vitriolöl, das man mit seinem halben Gewicht Wasser verdünnt hat, in einer Retorte mit Vorlage erwärmt, wobei das Brom in gelbrothen Dämpfen nebst etwas Wasser überdestillirt. Man giesst das Wasser von dem auf dem Boden befindlichen Brom ab, befreit letzteres, durch Destillation über Chlorcalcium, gänzlich von Wasser.

2) Einfacher erhält man das Brom aus einer solchen Mutterlauge, indem man diese zuerst blos mit Vitriolöl erhitzt, welches Salzsäure austreibt, die gebildeten schwefelsauren Salze durch Krystallisation trennt, und die übrige Flüssigkeit mit Vitriolöl und Braunstein destillirt u. s. f.

Das Brom bildet mit Wasser eine gelbrothe, sehr herb und nicht sauer schmeckende Lösung, die an der Luft und noch schneller beim Erwärmen das Brom verliert; im Sonnenlicht wird sie durch Bildung von Bromwasserstoffsäure sauer. 1 Th. Brom löst sich bei 15° in 33.3 Th. Wasser. Auch bildet das Brom mit Wasser ein gelbrothes, krystallisirtes Hydrat, welches man erhält, wenn ein Gemenge von viel Brom mit wenig Wasser dem Gefrierpunkt des Was-

sers ausgesetzt wird. Dieses Hydrat zersetzt sich erst über +15° in Brom und darüber stehendes wässriges Brom, welche zwei Schichten bei 0° wieder zu Hydrat sich vereinigen.

c) *Jod.* Das Jod kommt, wie das Brom, fast nur als Begleiter des Chlors in der Natur vor, und zwar in Vergleichung mit dem Chlor gleichfalls in sehr geringer Menge; namentlich findet es sich im Meerwasser, und in besonders reichlicher Menge (als Jodkalium oder Jodnatrium) in den im Meer wachsenden Pflanzen, wie Fucusarten, Ulven, Conferven u. s. f., welche das im Meerwasser in sehr geringer Menge vorkommende Jodsalz in sich ansammeln. *Varec* und *Kelp* werden die Aschen solcher Pflanzen (besonders des Fucus vesiculosus und serratus) genannt; der im Wasser lösliche, nicht krystallisirbare Theil dieser Aschen enthält das jodwasserstoffsaure Salz. Auch verschiedene Seethiere, namentlich der Badeschwamm, Doris - Venus - Gorgonia - Arten enthalten Jod. Es kommt ferner bisweilen im Steinsalz, in verschiedenen Salzsoolen, häufig zugleich mit Brom, so wie in einigen Mineralwassern vor, und Vauquelin hat in einem Erz von nicht näher bekanntem Fundort Jodsilber als Bestandtheil entdeckt.

Das Jod wird aus dem Varec *) oder Kelp dargestellt. Man zieht den löslichen Theil der Asche mit Wasser aus, dampft zur Krystallisation ab, trocknet die nicht krystallisirende Mutterlauge ein, erhitzt den Rückstand mit Braunstein und Vitriolöl zuerst gelinde, um den grössten Theil der Salzsäure (als Chlor) zu entfernen, hierauf stärker in einer Retorte mit vorgelegtem Ballon: es erscheinen purpurfarbene Dämpfe, die sich im Ballon zu festem Jod verdichten, welches durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet und durch nochmalige Sublimation gereinigt wird.

*) Der Name Varec kommt von dem englischen *wrack*, Meergras.

Brom und Jod, besonders letzteres, könnten aus ihren Verbindungen mit Metallen (oder aus ihren wasserstoffsauren Salzen) durch blosses Vitriolöl, ohne Zusatz eines Superoxyds, welches bei der Darstellung des Chlors aus Chlormetallen oder salzsauren Salzen unentbehrlich ist, erhalten werden. Die Schwefelsäure vertritt nemlich bei der Darstellung des Broms und Jods die Stelle des Superoxyds, indem sie sich in schwefligsaures Gas und in Sauerstoff zersetzt, welcher mit dem Wasserstoff der Brom- und Jod-Wasserstoffsäure zu Wasser sich verbindet, wodurch das Brom und Jod isolirt erhalten werden. Da aber durch die Beimengung des schwefligsauren Gases zu dem Brom- oder Jod-Dampf die Verdichtung dieses letzteren erschwert wird, so zieht man es vor, bei der Darstellung dieser Körper ein Superoxyd (Braunstein) zuzusetzen.

2. *Verbindungen des Chlors, Broms, Jods mit Sauerstoff.*

a) *Chlor.* Unter welchen Umständen das Chlor mit Sauerstoff verbunden werden könne, ist schon gezeigt worden. Man leitet Chlorgas in eine Auflösung von kohlensaurem Kali in Wasser: die Kohlensäure entweicht zuletzt ganz und es bildet sich chlorsaures und salzsaures Kali; ersteres Salz ist in kaltem Wasser viel weniger löslich als letzteres und lässt sich daher von diesem durch wiederholte Krystallisation trennen. Das chlorsaure Kali ist frei von salzsaurem, wenn seine wässrige Lösung mit aufgelösten Silbersalzen keinen weissen Niederschlag von Chlorsilber mehr gibt. Dass durch Zersetzung des chlorsauren Kalis mittelst Schwefelsäure und Salzsäure, die Ueberchlorsäure, das Chloroxyd und Chloroxydul gebildet werden, wurde schon erwähnt.

Die *Chlorsäure* lässt sich aus dem chlorsauren Kali nur mittelst saurer flusssaurer Kieselerde isoliren, welche mit dem Kali eine unauflösliche Verbindung bildet. Diese Verbindung entsteht dadurch, dass die freie Fluorwasserstoffsäure sich mit dem Kali des chlorsauren Kalis in Fluorkalium und Wasser zersetzt, wobei dann zugleich auch die

neutrale fluorwasserstoffsaure Kieselerde in Fluorsilicium und Wasser zersetzt wird, so dass der Niederschlag Fluorsilicium-Fluorkalium ist. Man zersetzt daher eine heisse wässrige Lösung des chlorsauren Kalis durch wässrige saure flusssaure Kieselerde, filtrirt von dem sich niederschlagenden Fluorsiliciumkalium ab, und sättigt nun die Flüssigkeit, um alle überschüssige saure flusssaure Kieselerde niederzuschlagen, mit Baryt, wobei löslicher chlorsaurer Baryt gebildet und Fluorsiliciumbaryum niedergeschlagen wird, welches auf dieselbe Weise sich erzeugt, wie das Fluorsiliciumkalium. Aus der wässrigen Lösung des chlorsauren Baryts wird der Baryt durch die genau erforderliche Menge von Schwefelsäure, welche mit diesem Alkali eine ganz unauflösliche Verbindung bildet, niedergeschlagen und so die Chlorsäure in wässriger Lösung erhalten. Die Flüssigkeit darf weder durch Schwefelsäure, noch durch Baryt getrübt werden, weil sie im ersten Fall Baryt, im zweiten Schwefelsäure enthalten würde. — Man kennt die Chlorsäure im wasserfreien Zustand nicht. Die wässrige Chlorsäure lässt sich entweder durch sehr gelindes Erwärmen, oder noch besser dadurch concentriren, dass man sie unter eine Glasglocke neben ein, concentrirte Schwefelsäure enthaltendes Gefäss stellt, welches das von der Chlorsäure wegdampfende Wasser aufnimmt. Sie kann so concentrirt erhalten werden, dass sie eine syrupartige Flüssigkeit darstellt, welche in Berührung mit Papier u. s. f. sich sogleich zersetzt, durch das freiwerdende Chlor bleicht und durch das sich entwickelnde Sauerstoffgas Entzündung bewirkt. Im verdünnten Zustand röthet sie zuerst Lacmus und bleicht erst später, indem sie concentrirt und dann zersetzt wird. Zink löst sich in ihr unter Wasserstoffgasentwicklung auf, ohne dass sie selbst zersetzt wird. Durch einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure wird sie ganz in Wasser und Chlor zersetzt, ebenso wird sie durch leicht oxydirbare Sub-

stanzen, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und andere brennbare Stoffe zerlegt. Wird wässrige Chlorsäure der Destillation unterworfen, so geht zuerst Wasser über, bei stärkerer Concentration der Säure entwickelt sich Chlorgas und Sauerstoffgas, und die Chlorsäure verwandelt sich in *Ueberchlorsäure*, welche nun bei verstärkter Hitze unzersetzt überdestillirt werden kann. Die Chlorsäure bildet mit Salzbasen blos neutrale Salze; die chlorsauren Salze werden sämmtlich durch Hitze zersetzt: entweder entwickelt sich der Sauerstoff sowohl der Chlorsäure als der Basis gasförmig und es bildet sich ein Chlormetall (chlorsaures Kali), oder es wird weniger Sauerstoffgas (nebst Chlorgas) entwickelt und Metalloxyd bleibt zurück. Mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Phosphor, Schwefel, leicht oxydirbaren Metallen, Zucker u. s. f. verpuffen sie, zum Theil äusserst heftig, durch Erhitzung oder durch Stoss, indem der Sauerstoff der Chlorsäure mit dem brennbaren Körper eine innigere Verbindung eingeht. — Mittelst des chlorsauren Kalis werden die bekannten chemischen Zündhölzer dargestellt. Die Hölzchen werden in ein feuchtes Gemeng von 30 chlorsaurem Kali, 10 Schwefel, 8 Zucker, 5 arabischem Gummi und wenig Zinnober, um die Masse roth zu färben, eingetaucht und getrocknet. Das chlorsaure Kali und der Schwefel dürfen, wegen Gefahr von heftiger Explosion, nicht trocken zusammengemischt werden. Die Hölzchen entzünden sich, wenn man sie in Vitriolöl taucht und schnell herauszieht. Das chlorsaure Kali wird durch die Schwefelsäure zersetzt; es bildet sich Chloroxydgas, welches durch die bei dieser Zersetzung sich entwickelnde Hitze in Chlor und Sauerstoffgas zersetzt wird; die brennbaren Substanzen, namentlich der Schwefel, entzünden sich nun leicht in dieser Atmosphäre von erhitztem Sauerstoffgas. — Die chlorsauren Salze sind sämmtlich im Wasser löslich, *sie besitzen die Eigenschaft zu bleichen, nicht im Geringsten.*

Die *Ueberchlorsäure* bildet sich bei der Zersetzung des chlorsauren Kalis durch concentrirte Schwefelsäure, wobei

Chloroxydgas entwickelt wird. Ein Theil Chlorsäure zersetzt sich hiebei in Chloroxydgas und in Sauerstoff, welcher sich mit einem andern Theil Chlorsäure zu Ueberchlorsäure verbindet. Dasjenige chlorsaure Kali, dessen Chlorsäure in Chloroxyd und Sauerstoff zersetzt wurde, ist nun in saures schwefelsaures Kali verwandelt, von welchem das überchlorsaure Kali, welches in kaltem Wasser sehr schwerlöslich ist, leicht durch Krystallisation befreit werden kann. — Da das bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf chlorsaures Kali sich entwickelnde Chloroxydgas so leicht gewaltsam explodirt, so setzt man zu zwei Theilen Vitriolöl, welches sich in einer flachen Schaale befindet, 1 Th. zuvor geschmolzenes und gepulvertes chlorsaures Kali nach und nach hinzu, und erwärmt den entstandenen gelben Brei nach 24 Stunden gelinde im Wasserbad, bis er entfärbt ist und nicht mehr riecht, worauf man mit kaltem Wasser verdünnt, welches das saure schwefelsaure Kali mit Zurücklassung des überchlorsauren auflöst. — Auch durch partielle Zersetzung des chlorsauren Kalis durch höhere Temperatur wird überchlorsaures Kali, neben Chlorkalium, gebildet. Man entwickelt aus chlorsaurem Kali so lange Sauerstoffgas, bis die erhitzte Masse zähe und dickflüssig zu werden anfängt und man stärker erhitzen muss, wenn die Entwicklung des Sauerstoffgases fortfahren soll. Die Masse besteht dann aus einem Gemeng von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali, welche Salze sich ohne Schwierigkeit durch Krystallisation trennen lassen. — Man sieht leicht ein, wie hier überchlorsaures Kali gebildet wird; ein Theil chlorsaures Kali wird in Sauerstoffgas und Chlorkalium zersetzt; ein Theil dieses Sauerstoffs verbindet sich im status nascens mit der Chlorsäure eines andern Theils chlorsauren Kalis zu überchlorsaurem Kali, welches der zersetzenden Einwirkung der Hitze länger als das chlorsaure Kali widersteht; bei stärkerer und länger anhaltender Hitze würde auch dieses überchlorsaure Kali in Sauerstoffgas und Chlorkalium zersetzt werden. — Aus dem überchlorsauren Kali lässt sich nun die Ueberchlorsäure mittelst saurer flusssaurer Kieselerde, Baryt und Schwefelsäure auf

dieselbe Weise darstellen, wie die Chlorsäure aus chlorsaurem Kali; man erhält sie auch, wie schon bemerkt wurde, bei der Zersetzung, welche die wässrige Chlorsäure durch Destillation erleidet. — Die wässrige Ueberchlorsäure lässt sich bis zu einem specif. Gewicht von 1.65 eindampfen; diese Flüssigkeit siedet bei 200° und die Säure destillirt unzersetzt über. Sie ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die Lacmus röthet, ohne es zu bleichen, Zink und Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas auflöst und *weder durch Salzsäure noch durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff* zersetzt wird. Aus allen diesen Verhältnissen geht hervor, dass in dieser Säure Chlor und Sauerstoff viel inniger mit einander verbunden sind als in der Chlorsäure, welche letztere blos desswegen bleicht, weil sie sich bei einer gewissen Concentration in Chlor und Sauerstoff zersetzt. — Mit den Salzbasen bildet die Ueberchlorsäure, gerade wie die Chlorsäure, *blos neutrale Salze*, welche die Pflanzenfarben nicht verändern und grösstentheils, mit Ausnahme des überchlorsauren Kalis und Ammoniaks, im Wasser sehr leicht löslich sind. Durch Hitze werden sie auf dieselbe Weise zersetzt wie die chlorsauren, nur erfordern sie, um zersetzt zu werden, eine höhere Temperatur.

Chloroxydgas (chlorige Säure) entwickelt sich bei der Zersetzung des chlorsauren Kalis durch Schwefelsäure als ein lebhaft gelbes Gas von eigenthümlichem Geruch, welches über Quecksilber aufgefangen werden kann. Es zersetzt sich noch unter 100°, bisweilen schon durch blosses Schütteln mit Quecksilber, unter Lichtentwicklung und lebhafter Verpuffung in Chlorgas und Sauerstoffgas, und zwar geben 2 Maasse Chloroxydgas 1 Maass Chlorgas und 2 Maasse Sauerstoffgas. Es muss daher mit Vorsicht dargestellt werden. Man zersetzt kleinere und zuvor zu einem ganzen Stück geschmolzene Mengen von chlorsaurem Kali in einer kleinen Retorte durch 3 bis 4 mal so viel Schwefelsäure, und

erwärmt nur den Theil der Retorte, welcher die Schwefelsäure enthält, sehr gelinde, mittelst eines Schälchens, welches Wasser von +60° enthält; das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. — Das Chloroxydgas lässt sich zu einer gelben Flüssigkeit zusammendrücken. Wasser verschluckt mehr als sein siebenfaches Volumen; die hochgelbe Flüssigkeit bleicht und zerstört Pflanzenfarben wie das Gas selbst, z. B. blaues Lacmus, ohne es zuvor zu röthen. In Berührung mit wässrigen Alkalien gibt das Chloroxydgas chlorsaures und salzsaures Salz. — Einige Chemiker nehmen an, dass wenn Chlor mit *verdünnten* wässrigen Lösungen von Kali und Natron oder mit Kalkhydrat in Berührung komme, eine Verbindung von Chloroxyd mit Alkali (chlorigsaures Salz) nebst Chlormetall gebildet werde, und dass im ersteren Fall das chlorigsaure Salz erst beim Abdampfen in chlorsaures Salz und Chlormetall zersetzt werde; desswegen nennen sie auch das Chloroxyd *chlorige Säure*. — Andere nehmen dagegen an, dass das Chlor direct mit Kalkhydrat sich verbinde, und dass, wenn Chlor mit kohlensaurem Kali (oder Natron) in Berührung trete, die in vielem Wasser gelöst sind, gleich anfangs Chlorkali gebildet werde, indem die mit dem Kali verbundene Kohlensäure auf einen andern Theil kohlensaures Kali sich werfe und diesen in saures kohlensaures Kali verwandle; dass zuletzt, wenn man immer mehr Chlorgas in die Flüssigkeit leitet, auch dieses saure kohlensaure Kali in entweichende Kohlensäure und in Chlorkali zersetzt werde. Da aber das Chlorkali nur bei Gegenwart von kohlensaurem Kali bestehen könne, so werde nun, nachdem alles kohlensaure Kali zersetzt ist, auch das gebildete Chlorkali in chlorsaures Kali und Chlorkalium zersetzt. Daher werde auch reines wässriges Kali durch Chlor sogleich in chlorsaures Kali und Chlorkalium, ohne dass Chlorkali gebildet wird, zersetzt, während, wenn auch eine noch so geringe Menge von Chlor in wässriges kohlensaures Kali geleitet wird, die Flüssigkeit sogleich die Eigenschaft zu bleichen erhält; daher besitze ferner eine Flüssigkeit, welche so viel als möglich Chlor aufgenommen hat, ohne dass jedoch die ganze Menge des kohlensauren Kalis zersetzt wird, die entfärbende Eigenschaft im höchsten Grade. Eine solche Flüssigkeit

entwickelt beim Kochen, indem das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers zu Salzsäure, oder mit dem Kalium zu Chlorkalium sich verbindet, Sauerstoffgas. — Welche von beiden Ansichten die richtige sey, ist bis jetzt nicht mit Sicherheit zu entscheiden; für die erste Ansicht spricht die Analogie des Schwefels, der sich ebenfalls nur in gesäuertem Zustand mit Salzbasen verbindet; für die zweite Ansicht spricht der Umstand, dass sich die chlorige Säure (Chloroxyd) direct mit Basen nicht verbinden lässt, sondern durch dieselben auf die Weise zersetzt wird, dass ein chlorsaures Salz und ein Chlormetall entsteht, was jedoch auch bei der untersalpetrigen Säure der Fall ist; dass ferner das Chlor entschieden mit Wasser sich verbindet und desswegen die Analogie wenigstens nicht *dagegen* spricht, dass es sich auch mit andern oxydirten Körpern verbinden könne. — Nach der ersten Ansicht würden die chlorigsauren Salze dieselbe Eigenschaft zu bleichen besitzen, wie das Chlor und die chlorige Säure; nach der zweiten würde diese bleichende Eigenschaft den Verbindungen des Chlors mit Salzbasen zukommen. — Zum Bleichen bedient man sich entweder des feuchten Chlorgases, oder einer Auflösung von Chlor in Wasser, oder einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Kali, in die man eine gewisse Menge von Chlor streichen lässt, oder, und zwar am gewöhnlichsten, des sogenannten *Bleichpulvers*, welches dadurch erhalten wird, dass man Kalkhydrat, (dem man auch noch mehr Wasser zusetzen kann), mit Chlor in Verbindung treten lässt. Gebrannter, wasserfreier Kalk, so wie kohlensaurer Kalk lassen sich nicht mit Chlor verbinden.

Chloroxydulgas (Euchlorine), das sich bei der Einwirkung der Salzsäure auf chlorsaures Kali bildet, und unter den Sauerstoffverbindungen des Chlors die geringste Menge Sauerstoff enthält, wird erhalten, indem man 1 Theil chlorsaures Kali mit 4 Th. verdünnter Salzsäure sehr gelinde und nur von unten erwärmt, das sich entwickelnde Gas über Quecksilber auffängt, und durch Schütteln mit Quecksilber, das sich mit dem beigemengten Chlorgas verbindet, dieses letztere entfernt. Das Chloroxydulgas ist lebhafter gelb gefärbt als Chlorgas, daher der Name: *Euchlorine.* Es

riecht eigenthümlich, jedoch zugleich erstickend nach Chlor. Diese Verbindung zersetzt sich äusserst leicht unter heftiger Explosion. Man hat vermuthet, dass sie ein blosses Gemeng von Chloroxydgas und Chlor seyn könnte; wenn es sich jedoch bestätigen sollte, dass sie bei ihrer Zersetzung constant 2 Maasse Chlorgas auf 1 Maass Sauerstoffgas liefert, so würde sie als *chemische* Verbindung um so mehr anzusprechen seyn, als ja das beigemengte Chlorgas durch Schütteln mit Quecksilber entfernt worden seyn musste.

b) *Brom und Jod.* Bei der Einwirkung dieser Elemente auf stärkere wässrige Salzbasen bildet sich, wie bei der ähnlichen Einwirkung des Chlors, ein bromsaures oder jodsaures Salz und ein Brom- oder Jod-Metall (bromwasserstoffsaures oder jodwasserstoffsaures Salz). Das sauerstoffsaure Salz ist im Wasser weit weniger löslich als das wasserstoffsaure, überdiess löst sich letzteres (namentlich das Jodmetall) in Alkohol, in welchem ersteres unlöslich ist; beide lassen sich daher leicht auf die eine oder die andere Weise von einander trennen. Mit Bestimmtheit kennt man bis jetzt nur eine einzige Verbindung des Broms und Jods mit Sauerstoff. — Die *Bromsäure* erhält man aus einer wässrigen Lösung des bromsauren Baryts, welchen man durch die genau erforderliche Menge von Schwefelsäure zersetzt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte wässrige Bromsäure lässt sich bis zur Syrupsdicke eindampfen; bei längerer Erwärmung aber wird sie theils zersetzt, theils destillirt sie über. Ihre Salze sind den jodsauren ähnlich. Die *Jodsäure* wurde früher aus Jod dargestellt, auf welches man Chloroxydulgas einwirken liess. Es bildet sich hiebei Chloriod und Jodsäure, welche sich durch gelinde Wärme, die das Chlorjod verflüchtigt, trennen lassen. Bequemer stellt man diese Säure aus jodsaurem Natron dar, welches man in 4 Theilen Schwefelsäure, zu der man etwas Wasser gesetzt hat, auflöst, und die Auflösung $\frac{1}{4}$ Stunde im Sieden erhält,

worauf beim Erkalten die Jodsäure anschiesst, die man mit wenig kaltem Wasser abwäscht und auf Fliesspapier oder auf einem Stück Thon, der die saure Flüssigkeit verschluckt, trocknet. Wird sie dann in warmer Schwefelsäure oder Salpetersäure gelöst, so scheidet sie sich beim Erkalten in schönen Krystallen aus, denn sie ist zwar im Wasser leichtlöslich, in Säuren dagegen schwerlöslich. Die aus sauren Flüssigkeiten krystallisirende Jodsäure ist wasserfrei, weil die Säuren der Auflösung das Wasser entziehen. Beim Erhitzen zersetzt sie sich in Jod und Sauerstoffgas. Ihre Verbindungen mit den alkalischen Erden und den meisten schweren Metalloxyden sind im Wasser schwerlöslich. — Man hat angegeben, dass die wässrige Jodsäure Gold angreife; die Richtigkeit dieser Angabe ist aber neuerdings bestritten worden. — Jodsaures Kali gibt mit Schwefelsäure auf ähnliche Weise zersetzt keine reine Jodsäure, sondern saures jodsaures Kali.

3. *Verbindungen des Chlors, Broms, Jods und Fluors mit Wasserstoff.*

a) *Chlor.* Die Verbindung des Chlors mit Wasserstoff (Chlorwasserstoffsäure, Hydrochlorsäure, Salzsäure) ist in reinem Zustand unter den gewöhnlichen Umständen gasförmig. Die Salzsäure ist die einzige Verbindung, welche das Chlor mit dem Wasserstoff zu bilden vermag; sie besteht aus 1 Maass Chlorgas und 1 Maass Wasserstoffgas, welche miteinander 2 Maasse salzsaures Gas bilden. Man erhitzt in einer gläsernen Retorte Kochsalz und Vitriolöl, und fängt das salzsaure Gas, weil es vom Wasser in grosser Menge verschluckt wird, über Quecksilber auf. — Das salzsaure Gas ist farblos, von 1.245 specif. Gew., raucht an feuchter Luft, indem es sich mit dem Wasserdampf der Luft verdichtet, riecht eigenthümlich erstickend, ist nicht athembar, nicht brennbar, brennende Lichter erlöschen darinn, und zeigen vor dem Erlöschen eine grüne Flamme. Röthet stark

Lac-

Lacmus. Durch starken Druck lässt es sich zu einer farblosen tropfbaren Flüssigkeit verdichten. Mehrere Metalle, wie Kalium, Zink, Zinn u. s. f. zersetzen das salzsaure Gas bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur in Chlormetall und Wasserstoffgas, das die Hälfte von dem Volumen des salzsauren Gases beträgt. Die meisten Metalloxyde, namentlich die Alkalien und mehrere schwere Metalloxyde, zersetzen das salzsaure Gas bei gewöhnlicher (Quecksilber-Silber- und Blei-Oxyde), oder bei erhöhter Temperatur (Baryt, Strontian, Kalk), zum Theil unter Licht- und Wärme-Entwicklung (Baryt), in Chlormetall und Wasser.

Vom Wasser, selbst vom Eis, wird das salzsaure Gas sehr schnell unter Wärmeentwicklung verschluckt. Man erhält die *wässrige Salzsäure*, indem man salzsaures Gas in Wasser leitet. — Wenn man zu der Zersetzung des Chlornatriums so viel Schwefelsäure anwendet, als zur Bildung von neutralem schwefelsaurem Natron erfordert wird, d. h. auf 100 Th. Chlornatrium 83.66 Th. Vitriolöl, so erhält man, indem diese Schwefelsäure-Menge mit dem Natron der Hälfte des Kochsalzes saures schwefelsaures Natron bildet, und die aus dieser Hälfte zu erhaltende Salzsäure in Freiheit setzt, zunächst nur, selbst ohne Anwendung äusserer Wärme, die Hälfte der ganzen Menge der Salzsäure als salzsaures Gas, und die andere Hälfte des Kochsalzes bleibt unzersetzt. Erhitzt man aber, so wirkt auch das saure schwefelsaure Natron auf die andere Hälfte des Kochsalzes zersetzend ein, und es wird, da ersteres Salz Wasser enthält, salzsaures Gas gebildet; zuletzt aber ist nicht mehr genug Wasser zur Bildung von salzsaurem Gas vorhanden, und ein Theil der halbgebundenen Schwefelsäure und des Chlornatriums zersetzen sich in schwefligsaures- und Chlor-Gas und in schwefelsaures Natron (vergl. S. 106.). — Setzt man zu dem Chlornatrium so viel Schwefelsäure, dass saures schwefelsaures Natron gebildet werden kann, nimmt man daher auf 100 Th. Chlornatrium 167.32 Th. Vitriolöl, so geht die Zersetzung weit leichter von statten. — Gewöhnlich nimmt man auf 100 Th. Kochsalz 84 bis 106 Th. Vitriolöl. — In der Kälte verschluckt das Was-

ser eine viel grössere Menge salzsaures Gas, als in der Wärme; 1 Maass Wasser von 0° verschluckt 464 Maasse salzsaures Gas. Die wässrige Salzsäure ist farblos, raucht an der Luft, wenn sie concentrirt ist, indem sich salzsaures Gas aus ihr entwickelt, das mit dem Wasserdampf der Luft sich verdichtet (*rauchende Salzsäure*, *spiritus salis fumans*). Wasser, welches bei 0° mit salzsaurem Gas gesättigt wird, d. h. eine ganz concentrirte Salzsäure, hat ein spec. Gew. von 1.21. Eine sehr concentrirte Säure wird durch Sieden, indem salzsaures Gas entweicht, schwächer, eine sehr verdünnte aber stärker, indem fast blosses Wasser überdestillirt; beide, die concentrirte und die verdünnte Säure, kommen zuletzt auf denselben Grad der Stärke, nemlich auf denjenigen, bei welchem die Säure als Ganzes überdestillirt. Die concentrirte Säure schmeckt sehr sauer, wirkt aber wenig ätzend.

Die wässrige Salzsäure, so wie die im Wasser gelösten salzsauren Salze bilden mit im Wasser gelösten Silbersalzen einen in Wasser und auch in verdünnten Säuren ganz unauflöslichen Niederschlag (Chlorsilber). Man bedient sich daher der auflöslichen Silbersalze, um die Gegenwart der Salzsäure zu entdecken und umgekehrt. — In der Chemie wird keine Säure so häufig angewendet, wie die Salzsäure.

b) *Brom.* Es gibt zwei Verbindungen des Broms mit Wasserstoff; 1) die in reinem Zustand gasförmige *Bromwasserstoffsäure* (Hydrobromsäure), 2) die weniger Wasserstoff enthaltende, nur in wässriger Gestalt bekannte *hydrobromige Säure.* — Das bromwasserstoffsaure Gas stellt man durch Erwärmen einer Verbindung von Brom und Phosphor mit wenig Wasser, oder indem man Bromkalium mit Vitriolöl erhitzt, dar; das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. In letzterem Fall ist das Gas gewöhnlich durch etwas Bromdampf und schwefligsaures Gas verunreinigt, indem ein Theil Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure sich in Wasser,

Brom und schweflige Säure zersetzen; durch Schütteln mit Quecksilber lässt sich zwar der Bromdampf, der sich mit diesem Metall verbindet, nicht aber das schwefligsaure Gas entfernen. Das bromwasserstoffsaure Gas ist farblos, von sehr stechendem, Husten erregendem Geruch und sehr saurem Geschmack, stark Lacmus röthend, an feuchter Luft sehr dicke Nebel erzeugend, von 2.71 specif. Gewicht. Wird durch metallisches Quecksilber nicht zersetzt. Chlorgas zersetzt dasselbe in salzsaures Gas und in Brom; bei Ueberschuss von Chlor entsteht Chlorbrom. Metalle, wie Kalium, Zinn u. s. f. zersetzen es bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur in Brommetall und $\frac{1}{2}$ Maass Wasserstoffgas. Es verhält sich überhaupt dem salzsauren Gas ähnlich, wird aber durch wässrige Schwefelsäure auf die schon angeführte Weise zersetzt, was bei dem salzsauren Gas nicht der Fall ist.

Vom Wasser, auch vom Eis, wird das bromwasserstoffsaure Gas reichlich unter Wärmeentwicklung verschluckt. Man kann die wässrige Bromwasserstoffsäure durch Destillation von Bromkalium mit verdünnter Schwefelsäure darstellen, oder indem man Schwefelwasserstoffgas in Wasser leitet, womit man Brom übergossen hat. Die wässrige Säure ist farblos, in möglichst concentrirtem Zustand von 1.29 specif. Gew. und an der Luft rauchend u. s. f. Sie löst Brom mit dunkelrother Farbe auf und bildet damit die *hydrobromige Säure*, welche an der Luft und beim Erhitzen, wobei Brom verdampft, in Bromwasserstoffsäure sich verwandelt.

c) *Jod.* Auch dieses bildet mit dem Wasserstoff eine gasförmige *Jodwasserstoffsäure* (Hydriodsäure) und eine nur in wässriger Form gekannte *hydriodige Säure.* Das iodwasserstoffsaure Gas erhält man, wenn über eine in einer kleinen Glasretorte zusammengeschmolzene Masse aus 9 Th. Jod und 1 Th. Phosphor feuchte Glasstücke gelegt werden, damit das Wasser nur langsam mit dem Jodphosphor in Be-

rührung trete, und nun die Retorte gelinde erhitzt wird. Da das Gas vom Wasser verschluckt, vom Quecksilber aber in Jodquecksilber und Wasserstoffgas zersetzt wird, so kann es weder über Wasser noch über Quecksilber aufgefangen werden; da es aber viel schwerer als atmosphärische Luft ist, so kann eine gläserne Flasche auf dieselbe Weise wie mit Chlorgas (vergl. S. 115.), mit jodwasserstoffsaurem Gas gefüllt werden. — Dieses Gas ist farblos, dem salzsauren Gas in Absicht auf Geruch u. s. f. ähnlich. Durch eine glühende Röhre geleitet, zersetzt es sich theilweise in Jod und Wasserstoff; mit Sauerstoffgas gemengt und durch eine glühende Röhre geleitet, zersetzt es sich vollständig in Jod und Wasser; auf ähnliche Weise wird es durch alle Sauerstoffverbindungen, die wenigstens einen Theil des Sauerstoffs nicht sehr innig gebunden enthalten, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorsäure, Jodsäure u. s. f. zersetzt. Metalle zersetzen es in Jodmetall und Wasserstoffgas, namentlich unterscheidet es sich durch sein Verhalten zum Quecksilber, durch welches es in Jodquecksilber und Wasserstoffgas zersetzt wird, von dem chlorwasserstoffsauren und bromwasserstoffsauren Gas, welche durch Quecksilber nicht zersetzt werden. Chlor zersetzt es in Chlorwasserstoffsäure und Jod; bei grösserer Menge von Chlor bildet sich Chlorjod, das sich bei Gegenwart von Wasser in Salzsäure und Jodsäure zersetzt. Lässt man das jodwasserstoffsaure Gas vom Wasser verschlucken, so erhält man die *wässrige Jodwasserstoffsäure*, die aber bequemer auf andere Weise, namentlich auf die Art erhalten wird, dass man in Wasser, mit welchem Jod angerührt und durch beständiges Umrühren suspendirt erhalten wird, so lange Schwefelwasserstoffgas leitet, bis die braune Färbung der Flüssigkeit gänzlich verschwunden ist; das Jod verbindet sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs, und der Schwefel wird niedergeschlagen. Man kann diese Säure durch Abdampfen in einer Retorte bis zu einem specif.

Gew. von 1.7 concentriren, wo sie dann bei ungefähr 126° als Ganzes überdestillirt; diese concentrirte Säure ist farblos und raucht an der Luft. Die wässrige Jodwasserstoffsäure löst Jod in Menge auf und färbt sich dadurch dunkelbraun; dieses ist die *hydriodige Säure*. Auch in Berührung mit der Luft verwandelt sich die Jodwasserstoffsäure in hydriodige Säure, indem ein Theil dieser Säure durch den Sauerstoff der Luft in Wasser und Jod zersetzt wird, welches sich mit der unzersetzten Säure verbindet; zuletzt, wenn alles sich ausscheidende Jod nicht mehr aufgelöst werden kann, scheidet es sich in Krystallen aus. Es ist demnach zweifelhaft, ob man die hydriodige Säure wirklich als eine besondere Säure und nicht vielmehr als eine Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure zu betrachten habe; der Umstand jedoch, dass jodwasserstoffsaure Salze gerade so viel Jod auflösen, als sie bereits enthalten, spricht für die Existenz einer hydriodigen Säure.

d) *Fluor*. Die Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure) erhält man aus reinem kieselerdefreiem Flussspath (Fluorcalcium), welchen man in einer Retorte von Blei oder Platin mit gleich viel Vitriolöl erwärmt, und die sich entwickelnde dampfförmige Säure in einer kalt gehaltenen Vorlage von Blei oder Platin zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet. Auf diese Weise erhält man die *wasserfreie Flusssäure*. Diese Säure ist eine farblose Flüssigkeit von 1.061 specif. Gew., siedet nicht weit über +15°, wird bei —20° noch nicht fest, riecht sehr stechend und wirkt sehr nachtheilig auf die Respirationsorgane. Auf der Haut erregt sie schon in kleiner Menge heftige Schmerzen, bewirkt Entzündung, Eiterblasen. Röthet Lacmus stark. Sie raucht an der Luft und entwickelt bei ihrer Verbindung mit Wasser eine sehr grosse Hitze. — Zu den Versuchen, zu welchen Flusssäure angewendet wird, bedarf man sie in diesem concentrirten Zustande nicht; man stellt sie daher auf die Weise dar, dass man den aus einem

Platinkolben, in welchen eine mit Gold gelöthete Platinröhre luftdicht eingepasst ist, entwickelten fluorwasserstoffsauren Dampf in eine an diese Röhre gut anschliessende Vorlage von Platin treten lässt, welche etwas Wasser und Eis enthält, und mit Eis umgeben wird. Die Hitze, welche eine einfache Weingeistlampe gibt, reicht zur Austreibung der Flusssäure hin. Man hat nicht nöthig, die Röhre in das Wasser der Vorlage selbst hineinzuführen; will man sie aber in das Wasser hinein gehen lassen, so bedient man sich eines Wasser und Eis haltenden Platintiegels als einer Vorlage, und biegt die Mündung der Röhre nach oben etwas auf, damit sie nicht ganz in das Wasser eintauchen kann. Würde nemlich dieses letztere der Fall seyn, so würde beim zufälligen Erkalten der Retorte während der Operation, die Flüssigkeit aus der Vorlage in die Retorte durch den Druck der Luft hineingedrückt werden. — Diese wässrige Flusssäure ist gewöhnlich durch etwas Kieselerde oder vielmehr durch Fluorsilicium verunreinigt, da fast aller Flussspath etwas Kieselerde enthält, die mit einem Theil der Flusssäure in Wasser und Fluorsiliciumgas sich zersetzt, welches von der Flusssäure aufgenommen wird. Man setzt zu der Säure so lange wässriges kaustisches Kali, als ein gallertartiger Niederschlag (Fluorsiliciumkalium) entsteht, giesst sie davon ab und destillirt sie von Neuem. Sie muss in Flaschen von Platin, Gold oder Silber aufbewahrt werden.

Die Flusssäure zersetzt sich unter ähnlichen Erscheinungen, wie die Salzsäure; Metalle, welche das Wasser und die Salzsäure zersetzen, wie Alkalimetalle, Zink, Eisen u. s. f., zersetzen auch die Flusssäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas, wobei Fluormetalle gebildet werden; die meisten Metalloxyde zersetzen sich mit Flusssäure in Fluormetall und Wasser; Kalk zersetzt sich mit wasserfreier Flusssäure unter heftiger Erhitzung in Fluorcalcium und Wasser. Die Neigung des Fluors, sich mit metallischen und gewissen nicht-metallischen Elemen-

ten zu verbinden, ist so gross, dass die Flusssäure mehrere oxydirte Verbindungen zersetzt, auf welche andere Säuren nicht einwirken, und dass sie durch mehrere Elemente, welche andere Säuren nicht zu zersetzen vermögen, in Fluorverbindung und Wasserstoffgas zersetzt wird; — so wird durch sie Kieselerde oder kieselerdehaltige Körper, wie Glas, unter Erhitzen und Aufbrausen in Fluorsiliciumgas und Wasser zersetzt; ebenso Titansäure, Tantalsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure; so löst sie ungeglühtes Silicium, Zirconium und Titan auf u. s. f.

Man bedient sich der Flusssäure zum Aetzen in Glas, weil sie die Eigenschaft hat, sich mit der Kieselsäure des Glases in Fluorsilicium und Wasser zu zersetzen; man wendet sie in Gasform oder als wässrige Säure hierzu an. Die Stellen des Glases, welche unversehrt bleiben sollen, müssen durch einen Ueberzug von Wachs gegen die Einwirkung der Säure gesichert werden. Dieser Eigenschaft der Flusssäure, das Glas zu ätzen, bedient man sich auch zur Erkennung der Säure selbst. — In der analytischen Chemie wird sie mit grossem Nutzen zur Zerlegung mehrerer kieselerdehaltiger Verbindungen angewendet, und braucht für diesen Zweck nicht von einem Fluorsiliciumgehalt frei zu seyn. Sie bewirkt die Zersetzung dadurch, dass sie mit der Kieselerde der Verbindung Fluorsiliciumgas bildet, welches entweicht; die übrigen Bestandtheile bilden mit Flusssäure Verbindungen, welche nicht flüchtig sind; man treibt die Flusssäure aus diesen durch Schwefelsäure aus. — Die Flusssäure ist die einzige bis jetzt bekannte Verbindung des Fluors mit dem Wasserstoff.

Geschichte des Chlors.

Die richtige Erkenntniss der Natur des Chlors und der Salzsäure hat nicht nur eine sehr bedeutende Umwälzung in dem chemischen System hervorgebracht, sondern auch als ein Leitstern bei einer Menge höchst wichtiger neuer Entdeckungen ge-

dient. Sie war es, welche zu einer bestimmteren Kenntniss von der Natur der Blausäure, der Flusssäure, der Schwefellebern, zur Entdeckung des Cyans u. s. f., so wie zu Methoden, das Silicium und die Metalle der Erden isolirt darzustellen, allmälig geführt hat. Man kann daher mit vollem Recht behaupten, dass die neue Ansicht von der Natur des Chlors und der Salzsäure für die Wissenschaft unendlich folgenreicher war, als die Entdeckung eines neuen, wenn auch noch so interessanten Elements, und eine kurze historische Darstellung der Ansichten, welche man in verschiedenen Perioden der Entwicklung des chemischen Wissens von der Natur der Salzsäure und des Chlors gehabt hat, wird desswegen nicht überflüssig erscheinen.

Becher und Stahl waren(gegen das Ende des 17ten und den Anfang des 18ten Jahrhunderts) die ersten, welche die Erscheinungen der Verbrennung von einem allgemeinen Gesichtspunkt beurtheilten und in ein System brachten. Stahl, welcher wusste, dass mehrere brennbare Körper, wie Schwefel, Phosphor, beim Verbrennen eine Säure, andere, namentlich Metalle, eine Salzbasis(Metallkalk, Metalloxyd) bilden, betrachtete diese Säuren und Kalke (so nannte man damals die Metalloxyde) als *einfache* Körper, die brennbaren Körper aber (Schwefel, Phosphor, Metalle u. s. f.) als Verbindungen jener Säuren und Kalke mit dem von ihm angenommenen allgemeinen Princip der Brennbarkeit, welches er *Phlogiston* nannte. Damals hatte man den Einfluss der Luft auf das Brennen noch wenig beachtet und wusste namentlich nicht, dass die durch das Brennen gebildeten Körper mehr wägen, als die brennbaren Körper, aus welchen sie entstehen. Verliert ein Körper beim Brennen die ganze Menge von Phlogiston, welche er enthält, so entsteht nach dieser Ansicht ein *ganz verbrannter*, ein *einfacher* Körper; verliert er dagegen nur einen Theil dieses Phlogistons, so entsteht ein *halbverbrannter* Körper, der sich von dem brennbaren Körper selbst nur durch einen geringeren Gehalt an Phlogiston unterscheidet. Lässt man auf einen verbrannten Körper brennbare, d. h. Phlogiston enthaltende Körper einwirken, so entzieht er diesen bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur Phlogiston, er wird wieder brennbar, und die brennbaren Körper werden durch diesen Verlust von Phlogiston in denselben Zustand versetzt, wie wenn sie für

sich verbrennen würden. So werden Metallkalke durch Glühen mit Kohle, welcher sie Phlogiston entziehen, zu Metallen, und die Kohle selbst verwandelt sich, wie wenn sie für sich verbrennt, in Kohlensäure. Es kann aber auch der Fall eintreten, dass der verbrannte Körper von dem brennbaren, welchen man auf ihn einwirken lässt, nur so viel Phlogiston erhält, dass er dadurch in den halbverbrannten Zustand versetzt wird, in welchem er fähig ist, eine noch grössere Menge von Phlogiston mit sich zu verbinden. So nimmt die Schwefelsäure, wenn Kohle, Metalle und andere brennbare Körper auf sie einwirken, in der Regel nicht so viel Phlogiston aus denselben auf, dass sie zu Schwefel wird, sie wird gewöhnlich in schweflige Säure verwandelt, in eine Säure, die jedenfalls mehr Phlogiston enthalten muss, als die Schwefelsäure, weil die brennbaren Körper durch ihre Einwirkung auf die Schwefelsäure in denselben Zustand versetzt werden, wie durch das Brennen, (denn die Kohle wird in Kohlensäure, die Metalle in Metallkalke verwandelt, welche sich mit einem Theil unveränderter Schwefelsäure zu Salz verbinden), mithin Phlogiston an die Schwefelsäure abgegeben haben mussten. In dieser phlogistischen Theorie führte daher die schweflige Säure den Namen *phlogistisirte Schwefelsäure*, und aus demselben Grunde hätte das Kohlenoxydgas *phlogistisirte Kohlensäure* genannt werden müssen. — Man untersuchte nun den Einfluss der Luft auf das Brennen etwas genauer: man entdeckte die Lebensluft (Sauerstoffgas) und das Stickgas, und fand namentlich, dass ein brennbarer Körper in einem bestimmten Raum von atmosphärischer Luft eine Zeit lang fortfährt zu brennen, bald aber erlischt, und dass in der zurückbleibenden Luft (Stickgas) alle brennenden Körper erlöschen. Man erklärte sich dieses auf folgende Weise. Das Brennen besteht darinn, dass der brennbare Körper sein Phlogiston abgibt: hat er entweder alles Phlogiston, welches er beim Brennen abzugeben vermag, wirklich abgegeben, oder kommt er in Berührung mit Körpern, welche unfähig sind, Phlogiston ihm zu entziehen, so ist er im ersten Fall ein verbrannter Körper (oder doch ein halbverbrannter Körper, insofern er, auf andere Weise behandelt, vielleicht noch mehr Phlogiston verlieren könnte) geworden, im zweiten Fall aber muss er aufhören zu brennen. Lässt man einen brennbaren Kör-

per in einem bestimmten, abgeschlossenen Volumen von atmosphärischer Luft brennen, so wird er so lange fortbrennen, als diese Luft ihm Phlogiston zu entziehen vermag; so bald sie aber mit Phlogiston gesättigt ist, so muss der brennbare Körper erlöschen. Daher nannte man die zurückbleibende Luft (Stickgas) *phlogistisirte*, d. h. mit Phlogiston verbundene oder gesättigte Luft; daher nannte man ferner das Sauerstoffgas *dephlogistisirte*, d. h. ihres Phlogistons beraubte Luft, weil in einem gegebenen Volumen von Sauerstoffgas brennbare Körper viel länger und lebhafter brennen, und eine weit grössere Menge eines brennbaren Körpers verbrennt, als in einem gleich grossen Volumen von atmosphärischer Luft, mithin das Sauerstoffgas den brennbaren Körpern viel mehr Phlogiston zu entziehen vermag und daher selbst viel weniger Phlogiston enthalten kann, als die atmosphärische Luft.

Die Salzsäure musste, der Analogie nach, zunächst ebenfalls als ein einfacher Körper betrachtet werden, wobei jedoch wiederum der Fall als möglich gedacht werden konnte, dass der unbekannte, aus Salzsäure und Phlogiston bestehende Körper, welcher durch sein Verbrennen Salzsäure bildet, gerade wie wenn Schwefel durch sein Brennen in schweflige Säure sich verwandelt, dabei nicht der ganzen in ihm enthaltenen Menge von Phlogiston beraubt werde, oder mit andern Worten: dass dieser brennbare Körper einer vollständigeren Verbrennung fähig sey, als derjenigen, durch welche er zu Salzsäure wird, in welchem Fall also die Salzsäure nicht ein einfacher, sondern ein zusammengesetzter Körper wäre, und sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung von jenem unbekannten, aus Salzsäure und Phlogiston bestehenden Körper nur durch einen geringeren Gehalt an Phlogiston unterscheiden würde.

Als Scheele (1774) das Chlor entdeckte, musste er diesen Körper, der damals geltenden Theorie gemäss, *dephlogistisirte Salzsäure* nennen. Er hatte nemlich gefunden, dass Mangansuperoxyd (Braunstein) in verdünnter Schwefelsäure und in Salpetersäure sich nicht auflöst, wohl aber in schwefliger und in salpetriger Säure (d. h., in der Sprache der Phlogistiker, in phlogistisirter Schwefel- oder Salpeter-Säure), und dass dabei eine Verbindung von Schwefelsäure oder Salpetersäure mit Mangan-

oxyd gebildet wird. Nun fand er aber auch, dass der Braunstein in Salzsäure sich auflöst, ohne dass man nöthig hat, einen phlogistonhaltigen Körper, wie Kohle, Zucker, Metalle u. s. f. zuzusetzen: er musste also hieraus schliessen, dass die Salzsäure selbst Phlogiston enthalte, dass ein Theil der Säure sein Phlogiston an den Braunstein abgebe, welcher Theil, dieses Phlogistons beraubt, als dephlogistisirte Salzsäure (Chlor) gasförmig entweiche, während der nun mit Phlogiston verbundene Braunstein mit einem andern Theil nicht zersetzter Salzsäure in Verbindung trete. Hieraus erklärte sich nun auch, warum diese dephlogistisirte Salzsäure unmittelbar mit den Metallen sich verbindet, während die Salzsäure mit denselben erst dann in Verbindung tritt, wenn sie zuvor, z. B. durch Brennen an der Luft, ihr Phlogiston verloren und sich in Kalke verwandelt haben; die dephlogistisirte Salzsäure entzieht nemlich dem Metall Phlogiston, verwandelt dasselbe in Metallkalk, und wird dadurch selbst in Salzsäure verwandelt, welche sich mit dem seines Phlogistons beraubten Metall verbindet. – Dass Vitriolöl in der Hitze den Braunstein auflöst, suchte sich Scheele durch die Annahme zu erklären, dass dasselbe das zur Auflösung nöthige Phlogiston aus der Hitze selbst ziehe, denn er hatte gefunden, dass die Schwefelsäure keine Zersetzung erleidet, und dass mithin, wenn diese Säure auch Phlogiston enthalten sollte, dieses auf keinen Fall zur Auflösung des Braunsteins beitragen könne.

Mit dem Phlogiston musste auch diese Ansicht fallen. Während man früher angenommen hatte, dass brennbare Körper durch den Verlust von Phlogiston zu verbrannten Körpern werden, so bewies nun Lavoisier, dass bei der Verbrennung die brennbaren Körper sich mit Sauerstoff verbinden. Es war übrigens sehr leicht, die phlogistische Sprache in die sogenannte antiphlogistische umzusetzen, denn „Verlust von Phlogiston" in der ersteren wurde gleichbedeutend mit „Aufnahme von Sauerstoff" oder mit „Oxydation" in der letzteren, und ein phlogistisirter, d. h. mit Phlogiston verbundener Körper war jetzt ein solcher, der die ganze Menge, oder doch einen Theil seines Sauerstoffs verloren hat. So ist, in dieser antiphlogistischen Theorie, die phlogistisirte Luft (Stickluft) die ihres Sauerstoffs beraubte atmosphärische Luft; phlogistisirte Schwefelsäure (schweflige Säu-

re) die eines Theils ihres Sauerstoffs beraubte Schwefelsäure; die dephlogistisirte Salzsäure dagegen ist mit Sauerstoff verbundene, d. h. oxydirte Salzsäure. Alle damals bekannte Thatsachen wurden durch diese Theorie auf das Genügendste erklärt. Man erkannte den Braunstein als ein Superoxyd und wusste, dass, wenn er mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, die ganze Menge des überschüssigen Sauerstoffs gasförmig entbunden und schwefelsaures Manganoxydul gebildet wird. Bei der Behandlung des Braunsteins mit Salzsäure wird ebenfalls salzsaures Manganoxydul gebildet, aber kein Sauerstoffgas, sondern statt dessen oxydirt salzsaures Gas entwickelt; es war also sehr natürlich anzunehmen, dass ein Theil der Salzsäure sich mit dem überschüssigen Sauerstoff verbunden habe, und dass mithin das entwickelte Gas eine Verbindung von Salzsäure mit Sauerstoff sey. Dieser Ansicht entsprach das Verhalten des oxydirt-salzsauren Gases zu Metallen, welche sich mit demselben unmittelbar verbinden, vollkommen: man nahm an, dass die Metalle durch den überschüssigen Sauerstoff desselben in Metalloxyde verwandelt werden, welche sich mit der wieder gebildeten Salzsäure zu salzsauren Metalloxyden verbinden. Da man gefunden hatte, dass die meisten Säuren aus der Verbindung eines brennbaren Elements mit Sauerstoff entstehen, so vermuthete man, der Analogie nach, dass auch die Salzsäure aus Sauerstoff und einem brennbaren Element bestehe, welches man *Muriatum* oder *Murium* nannte; aber alle Versuche, dieses Element selbst aus der Salzsäure isolirt darzustellen, schlugen fehl. Das oxydirt-salzsaure Gas, welches mit oxydirten Körpern in der Regel keine Verbindung einzugehen vermag, musste man den Superoxyden beizählen, und dieses Salzsäuresuperoxyd oder Muriumsuperoxyd war damals das einzige Beispiel eines von einem nicht-metallischen Element gebildeten Superoxyds, welches sich durch Verlust einer Portion Sauerstoff in Muriumsäure (Salzsäure) verwandelte.

Gay-Lussac und Thénard stellten (1809) Untersuchungen darüber an, welche Gasarten hygroskopisches und welche chemisch gebundenes Wasser enthalten können? Das Resultat war, dass alle im Wasser sehr leicht auflösliche Gasarten kein hygroskopisches Wasser enthalten und dass nur ein einziges

Gas, nemlich das salzsaure, chemisch gebundenes Wasser, und zwar $\frac{1}{4}$ von seinem Gewicht enthält, welches für die Zusammensetzung des salzsauren Gases ganz wesentlich ist. Sie fanden nemlich, 1) dass, wenn man salzsaures Gas durch eine Porzellanröhre leitet, in welcher Bleioxyd, oder wasserfreier Baryt, Strontian, Kalk u. s. f. erhitzt werden, salzsaures Bleioxyd und *viel Wasser* erhalten wird, welches mit überschüssiger Salzsäure verbunden am unteren, kalt gehaltenen Ende der Röhre sich ansammelt. Man wusste zwar damals schon, dass bei der gleichen Behandlung des Schwefelwasserstoffgases ebenfalls Wasser erhalten wird, aber die Zusammensetzung dieses Gases war so anerkannt, dass man das zum Vorschein kommende Wasser als ein aus der Verbindung seines Wasserstoffs mit dem Sauerstoff des Metalloxyds entstandene *Product*, nicht als einen *Bestandtheil* des Gases selbst ansehen konnte; 2) dass ein Gemenge von geschmolzenem salzsaurem Silberoxyd (Chlorsilber) mit geschmolzener (wasserfreier) Borsäure sowohl, als mit wasserstofffreier Kohle, durch blosses Glühen nicht zersetzt wird, dass aber sogleich Zersetzung erfolgt, wenn man durch das glühende Gemenge Wasserdämpfe leitet, und dass dann salzsaures Gas in Menge sich entbindet; 3) dass auf gleiche Weise ein Gemenge von geglühtem Kochsalz, salzsaurem Baryt, Strontian oder Kalk mit geglühter Kieselerde, verglaster Borsäure, kurz mit wasserfreien Sauerstoffsäuren, die für sich in der Glühhitze nicht zersetzt werden, in der Glühhitze keine Zersetzung erleidet, dass aber sogleich Zersetzung und Entwicklung von salzsaurem Gas erfolgt, wenn Wasserdämpfe durchgetrieben werden; 4) *dass das oxydirt-salzsaure Gas durch glühende Kohle nicht zersetzt wird*, sondern unverändert, ohne dass kohlensaures-oder Kohlenoxyd-Gas gebildet wird, durch die Kohle hindurch geht, und dass nur im Anfang des Versuchs, solange die Kohle noch etwas Wasserstoff enthält, eine kleine Menge von salzsaurem Gas sich bildet; 5) dass $\frac{1}{2}$ Maass oxydirt-salzsaures Gas mit $\frac{1}{2}$ Maass Wasserstoffgas 1 Maass salzsaures Gas bildet, ohne dass Wasser sich ausscheidet; 6) dass, wenn oxydirt-salzsaures Gas durch glühende Metalloxyde, wie Kalk u. s. f. geleitet wird, Sauerstoffgas sich entwickelt, und ein trockenes salzsaures Salz, *aber kein Wasser*, erhalten wird.

Alle diese Thatsachen lassen sich erklären, wenn man an-

nimmt, dass das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser als wesentlichen Bestandtheil enthalte, wie dieses der Versuch no. 1. zu beweisen *scheint*; das oxydirt-salzsaure Gas ist dann eine chemische Verbindung von wasserfreier Salzsäure mit Sauerstoff, da es nach n. 6. kein Wasser enthält. Eine *wasserfreie* Salzsäure kann für sich nicht dargestellt werden; sie ist aber darstellbar in Verbindung mit Wasser als salzsaures Gas, in Verbindung mit Sauerstoff als oxydirt-salzsaures Gas, in Verbindung mit Metallen als wasserfreie salzsaure Metalloxyde. Daher kann auch das oxydirt-salzsaure Gas durch glühende Kohle nicht zersetzt werden, weil, wenn es seinen überschüssigen Sauerstoff an die Kohle abtreten würde, wasserfreie Salzsäure entstehen müsste, die, da sie in dem angeführten Fall keinen Körper vorfände, zu dem sie Affinität hat, nicht entstehen kann; daher wird aber das oxydirt-salzsaure Gas durch Metalle sehr leicht zersetzt, weil die durch die Zersetzung entstandene Salzsäure zu dem gebildeten Metalloxyd grosse Affinität hat und sich mit demselben zu wasserfreiem salzsaurem Metalloxyd verbindet. Die wasserfreien salzsauren Salze können aus demselben Grund durch wasserfreie Sauerstoffsäuren nicht zersetzt werden, und werden durch dieselben erst bei Gegenwart von Wasser zersetzt; nur wasserfreie Schwefelsäure zersetzt sie in der Hitze, indem ein Theil der Säure in schweflige Säure und in Sauerstoff zerfällt, welcher sich mit der wasserfreien Salzsäure des Salzes zu oxydirt-salzsaurem Gas verbindet und als solches nebst schwefligsaurem Gas entweicht, während ein anderer Theil Schwefelsäure mit der Basis des Salzes in Verbindung tritt. Die Verbindung der wasserfreien Salzsäure mit Silberoxyd wird durch wasserstoffhaltige Kohle zersetzt, indem der Wasserstoff der Kohle mit dem Sauerstoff des Silberoxyds zu Wasser sich verbindet, das mit der wasserfreien Salzsäure verbunden als salzsaures Gas entweicht, während metallisches Silber zurückbleibt u. s. f. —

Bei dieser Erklärungsweise nimmt man also an: 1) dass es eine wasserfreie Salzsäure gibt, die isolirt nicht dargestellt werden kann; 2) dass diese wasserfreie Salzsäure aus einem unbekannten, gleichfalls nicht darstellbaren Radical (Murium) und aus Sauerstoff besteht.

Die angeführten Thatsachen lassen sich jedoch auf eine an-

dere, viel einfachere Weise erklären. Die Thatsache no. 1. sagt nicht bestimmt aus, dass das salzsaure Gas *Wasser* enthalte, nur, dass dieses Gas *Wasserstoff* enthalte, wird durch dieselbe bewiesen; das Wasser könnte nemlich aus der Verbindung des Sauerstoffs des Metalloxyds mit dem Wasserstoff des salzsauren Gases entstanden, also ein *Product*, nicht ein *Educt* seyn; man würde dann nicht genöthigt seyn, in dem salzsauren Gas selbst, Sauerstoff als Bestandtheil anzunehmen. Wäre dieses der Fall, so müsste in der Verbindung, welche das salzsaure Gas mit dem Blei eingegangen hat, das letztere in metallischem Zustand sich befinden, indem es seinen Sauerstoff hergegeben hätte, um mit dem Wasserstoff des salzsauren Gases Wasser zu bilden. Der mit dem metallischen Blei verbundene Körper könnte dann aber nichts anderes seyn, als oxydirt-salzsaures Gas; denn nach n. 5. wird salzsaures Gas, wenn man ihm seinen Wasserstoff entzieht, in oxydirt-salzsaures Gas verwandelt, und dieselbe Verbindung, welche man erhält, wenn man salzsaures Gas mit erhitztem Bleioxyd zusammenbringt, erhält man auch, wenn man unmittelbar oxydirt-salzsaures Gas mit metallischem Blei zusammenbringt.

Da nun die Thatsache no. 1. erklärt werden kann, ohne dass man nöthig hat, einen Sauerstoffgehalt in dem salzsauren und mithin auch in dem oxydirt-salzsauren Gas, welches mit Wasserstoffgas salzsaures Gas bildet, anzunehmen, da man ferner auf keine Weise einen Sauerstoffgehalt in dem oxydirt-salzsauren Gas nachweisen kann, insofern dasselbe 1) durch die voltasche Säule nicht zersetzt wird, wie andere oxydirte Körper, deren Sauerstoff am positiven Pol erscheint; insofern dasselbe 2) nicht vermag, glühende Kohle zu oxydiren, und insofern 3) nur dann eine Entwicklung von Sauerstoffgas statt findet, wenn oxydirt-salzsaures Gas mit *oxydirten* Körpern in Berührung kommt, z. B. mit erhitzten Metalloxyden, wobei mithin das entwickelte Sauerstoffgas von diesen oxydirten Körpern, und nicht von dem oxydirt-salzsauren Gas abgeleitet werden kann, so wird die Erklärung der Thatsachen weit einfacher, wenn man das oxydirt-salzsaure Gas als einen *einfachen Körper* betrachtet, der in Verbindung mit Wasserstoffgas salzsaures Gas bildet. Das oxydirt-salzsaure Gas musste nun auch einen andern

Namen bekommen, und Davy nannte es nach seiner Farbe *Chlorine*, *Chlor*. Die Erklärung der Thatsachen wurde nun folgende. Das Chlor kann, als einfacher Körper, weder durch Elektricität, noch durch Kohle zersetzt werden; es könnte sich zwar mit der Kohle möglicherweise *verbinden*, aber eine solche Verbindung lässt sich *auf diese Weise* nicht hervorbringen. Das Chlor verbindet sich mit Metallen zu Chlormetallen (wasserfreien salzsauren Metalloxyden); wird chlorwasserstoffsaures (salzsaures) Gas mit erhitzten Metalloxyden zusammengebracht, so bildet sich Wasser und Chlormetall; wirkt Chlor auf erhitzte Metalloxyde ein, so wird Chlormetall gebildet und Sauerstoffgas entwickelt, wenn überhaupt eine Zersetzung statt findet. Chlormetalle (z. B. Kochsalz) können durch wasserfreie Sauerstoffsäuren nicht zersetzt werden, wenn diese letzteren durch Hitze nicht selbst zersetzt werden; denn die Säure kann sich nicht mit Metallen, sondern nur mit Metalloxyden verbinden; setzt man Wasser zu, so erfolgt Zersetzung, indem das Metall durch den Sauerstoff desselben oxydirt wird und das Chlor mit dem Wasserstoff Salzsäure bildet. Wird die Sauerstoffsäure, wie dieses bei der Schwefelsäure der Fall ist, durch höhere Temperatur in eine niederere Oxydationsstufe (schweflige Säure) und in Sauerstoffgas zersetzt, so verwandelt dieses letztere das Metall des Chlormetalls in Metalloxyd, es bildet sich sauerstoffsaures (schwefelsaures) Metalloxyd, und das Chlor des Chlormetalls nebst der gebildeten niedereren Oxydationsstufe der Sauerstoffsäure (schwefligsaures Gas) entweicht. Chlorsilber kann durch reine Kohle nicht reducirt werden, weil sich die Kohle mit Chlor unter diesen Umständen nicht verbindet; enthält die Kohle Wasserstoff, so verbindet sich dieser mit dem Chlor zu salzsaurem Gas und metallisches Silber bleibt zurück. Die Verbindungen des oxydirt-salzsauren Gases mit solchen Elementen, welche, wie Phosphor, Schwefel u. s. f., mit Sauerstoff Säuren bilden, musste man als Verbindungen von wasserfreier Salzsäure mit der wasserfreien Säure, welche das Element mit dem überschüssigen Sauerstoff des oxydirt-salzsauren Gases bildet, betrachten; so entstand z. B. aus der Verbindung des oxydirt-salzsauren Gases mit Phosphor entweder eine Verbindung von wasserfreier Salzsäure mit wasserfreier phosphoriger Säure, oder, bei grösserer

Menge

Menge des oxydirt-salzsauren Gases, mit wasserfreier Phosphorsäure; diese wasserfreie Doppelsäuren verwandelten sich in Berührung mit Wasser in wasserhaltige Säuren; in der Ansicht aber, nach welcher das oxydirt-salzsaure Gas ein einfacher Körper ist, bestehen solche Verbindungen aus zwei Elementen, nemlich aus Chlor und einem brennbaren Element, und verwandeln sich gewöhnlich in Berührung mit Wasser in eine Wasserstoffsäure und eine Sauerstoffsäure, weil das Chlor durch den Wasserstoff, das brennbare Element aber durch den Sauerstoff des Wassers sich zu säuern geneigt ist.

Wenn gleich die Ansicht, nach welcher das Chlor ein Element ist, durch ihre viel grössere Einfachheit sich vor derjenigen empfiehlt, nach welcher dasselbe ein Superoxyd eines unbekannten Körpers ist, der in Verbindung mit einer geringeren Menge von Sauerstoff die ebenfalls in isolirtem Zustand nicht darstellbare wasserfreie Salzsäure bildet, so ist auf der andern Seite die Analogie der Salzsäure mit den Sauerstoffsäuren, ferner die Analogie der wasserfreien salzsauren Salze, welche nach der neuen Ansicht keine Salze mehr in der gewöhnlichen Bedeutung, sondern Chlormetalle sind, so gross, dass sich mehrere Chemiker lange nicht entschliessen konnten, sich für die neue Ansicht zu erklären. Gay-lussac und Thénard, deren Versuche zu dieser neuen Ansicht geführt haben, welche sie selbst als eine mögliche aufstellten, entschieden sich erst nach Entdeckung des Jods bestimmt für dieselbe, denn das Jod wäre in der älteren Ansicht gleichfalls ein Superoxyd gewesen, welches man aus einem unbekannten Radical hätte heraufconstruiren müssen; dieses Radical würde in Verbindung mit Sauerstoff eine für sich nicht darstellbare wasserfreie Säure gebildet haben, welche, mit Wasser verbunden, das gewesen wäre, was wir jetzt jodwasserstoffsaures Gas nennen; auf die gleiche Weise hätte die Natur des Broms beurtheilt werden müssen. Aber selbst den Schwefel und das Selen, ja sogar das Tellur hätte man consequenterweise als Superoxyde betrachten müssen, bestehend aus Sauerstoff und unbekannten Radicalen, welche in Verbindung mit weniger Sauerstoff, für sich nicht darstellbare Säuren gebildet haben würden, die erst mit Wasser verbunden diejenigen Säuren hervorgebracht hätten, welche wir jetzt mit den Namen:

Schwefel - Selen - Tellur - Wasserstoffsäure bezeichnen. Auf diese Weise würde die Chemie mit einer Unzahl von unbekannten hypothetischen Körpern bereichert worden seyn, aus denen man erst die Körper hätte heraufconstruiren müssen, die wir jetzt als einfache anerkennen. Durch diese Gründe musste man bestimmt werden, die ältere Ansicht von der Natur der Salzsäure, welche diese Säure für eine wasserhaltige Sauerstoffsäure erklärte, fallen zu lassen. — Die Erkenntniss der Natur der Blausäure, die aus Wasserstoff und einem aus Stickstoff und Kohlenstoff zusammengesetzten Radical besteht, und welche der Salzsäure und den übrigen Wasserstoffsäuren in so hohem Grad analog ist, musste die Ueberzeugung von der Richtigkeit der neuen Ansicht noch mehr befestigen.

Verbindungen des Schwefels und Selens mit andern Elementen.

Der Schwefel und das Selen schliessen sich, ungeachtet beide in der Abtheilung der brennbaren Elemente stehen und sich durch ihre physischen Eigenschaften von dem nicht-brennbaren Chlor, Brom, Jod u. s. f. höchst verschieden zeigen, doch unmittelbar an das Chlor, Brom, Jod u. s. f. an. Gerade wie das Chlor u. s. f., bilden Schwefel und Selen, sowohl mit dem Wasserstoff als mit dem Sauerstoff Säuren, und schon die Uebereinstimmung in dieser Hinsicht muss nothwendig auch eine grosse Analogie in den übrigen chemischen Verhältnissen des Schwefels und Selens einerseits, und des Chlors, Broms, Jods andererseits begründen, insofern dadurch die Verbindungen des Schwefels und Selens auch mit anderen Elementen, zu dem Wasser, welches bei den meisten chemischen Verbindungen und Trennungen eine so grosse Rolle spielt, in dieselbe Beziehung gesetzt werden, wie die entsprechenden Verbindungen des Chlors u. s. f. Werden nemlich die Schwefel- und Selen-Verbindungen durch Wasser zersetzt, so bildet sich entweder eine Wasserstoffsäure, oder ein wasserstoffsaures Oxyd, d. h. eine salzartige Verbindung, gerade wie dieses bei den Verbindungen des Chlors u. s. f. der Fall ist. — Bei der Auseinandersetzung der allgemeinen chemischen Verhältnisse des Schwefels und des Selens werde ich übrigens blos den Schwefel berücksichtigen, weil das Selen in den meisten Beziehungen mit demselben übereinkommt.

Der Schwefel verbindet sich mit fast allen Elementen; nur kennt man keine Verbindung desselben mit Fluor und Stickstoff, d. h. es ist keine Verbindung bekannt, die blos aus Schwefel und Stickstoff oder Fluor bestünde, ob es gleich mehrere zusammengesetztere Verbindungen gibt, welche Schwefel und Stickstoff enthalten (z. B. schwefelsaures Ammoniak) und selbst solche, die Schwefel und Fluor enthalten.

Bei weitem die meisten, mit Schwefel überhaupt verbindbaren Elemente lassen sich zugleich *direct* mit demselben verbinden; bei einigen jedoch, wie z. B. bei dem Gold, muss die Verbindung auf Umwegen bewerkstelligt werden. Die Verbindung des Schwefels mit mehreren Elementen ist von einer Feuerentwicklung begleitet; z. B. die Verbindung des Schwefels mit Phosphor, mit verschiedenen Metallen, wie Kalium, Kupfer, Eisen, Zinn u. s. f. — Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen sind denen des Chlors u. s. f. insofern analog, als auch sie durch Wasserzersetzung in schwefelwasserstoffsaure Metalloxyde sich verwandeln können. Es gibt jedoch eine weit geringere Anzahl im Wasser löslicher Schwefelmetalle, als es im Wasser lösliche Chlormetalle gibt, und die Mehrzahl der Salzbasen wird durch Schwefelwasserstoff in Wasser und Schwefelmetall entschieden zersetzt. In Beziehung auf die im Wasser löslichen Schwefelmetalle können wiederum die beiderlei bei dem Chlor angeführten Ansichten geltend gemacht werden: Lösen sich die Schwefelmetalle als solche, oder als hydrothionsaure Metalloxyde (als wirkliche Salze) im Wasser auf?

Der Schwefel verbindet sich, wie das Chlor u. s. f., mit den meisten metallischen und nicht - metallischen Elementen in mehreren Verhältnissen; häufig entsprechen diese Verbindungen den Salzbasen oder Säuren, welche dasselbe Element mit Sauerstoff oder Wasserstoff bildet, d. h. sie sind so zusammengesetzt, dass wenn die Verbindung durch Wasser zersetzt wird, entweder der Wasserstoff des Wassers mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff, der Sauerstoff desselben aber mit dem andern Element zu Salzbasis oder Säure sich verbindet (Schwefelkalium gibt Schwefelwasserstoff und Kali, Schwefelphosphor aber Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure), oder dass (was der viel seltenere Fall ist) der Schwefel mit dem Sauerstoff des Wassers zu Säure, und das andere Element mit dem Wasserstoff des-

selben ebenfalls zu Säure sich verbindet (Chlorschwefel). Es gibt aber Fälle, in welchen der Schwefel eine weit grössere Anzahl von Verbindungen mit einem Element eingeht, als dieses mit Sauerstoff Salzbasen oder Säuren, oder überhaupt Verbindungen bildet; so mit Eisen, Kalium und Natrium. Wenn dann solche Schwefelverbindungen, wie es namentlich bei denen des Kaliums der Fall ist, sämmtlich im Wasser löslich sind, so könnte dieses als ein Einwurf gegen die Ansicht geltend gemacht werden, dass diese Verbindungen als schwefelwasserstoffsaure Salze sich im Wasser lösen: aber gerade bei dem Schwefel findet das besondere Verhalten statt, dass er sich mit dem Wasserstoff in zwei Verhältnissen verbindet, und dass diejenige Wasserstoffverbindung, welche die grösste Menge Schwefel enthält, der höchsten Schweflungsstufe des Kaliums proportional, d. h. so zusammengesetzt ist, dass wenn dieses Schwefelkalium durch Wasser sich zersetzt, jene Wasserstoffverbindung des Schwefels — eine in isolirtem Zustand ölartige Flüssigkeit, der sogenannte Wasserstoffschwefel oder hydrothionige Säure — und Kali entstehen. Die niederste Schweflungsstufe des Kaliums aber ist ebenfalls dem Wasser proportional, d. h. so zusammengesetzt, dass sie durch Wasserzersetzung in die gewöhnliche Verbindung des Wasserstoffs mit Schwefel (Schwefelwasserstoff, Hydrothionsäure) und in Kali zerfällt. Man kann daher alle Auflösungen der verschiedenen Schweflungsstufen des Kaliums in Wasser als hydrothionsaure und hydrothionigsaure Salze und als Gemenge dieser beiden Salze betrachten. Würde der Schwefel mit Wasserstoff nur eine einzige in isolirtem Zustand darstellbare Verbindung bilden, so würde die Ansicht, dass die Schwefelmetalle als solche sich im Wasser lösen, wegen ihrer grösseren Einfachheit allerdings vor der andern, nach welcher sie sich als schwefelwasserstoffsaure Salze lösen, den Vorzug verdienen, weil man in letzterem Fall eine oder

mehrere Schwefelwasserstoffsäuren anzunehmen hätte, die nicht in isolirtem Zustand dargestellt werden, sondern nur in Verbindung mit Salzbasen existiren könnten.

Auch in seinem Verhalten zu Metalloxyden zeigt sich der Schwefel dem Chlor u. s. f. sehr analog, nur bringt der Umstand, dass der Schwefel zum Sauerstoff eine weit grössere Verwandtschaft hat als das Chlor u. s. f., einige Verschiedenheiten in dem Verhalten des Schwefels einerseits und des Chlors u. s. f. andererseits zu den Metalloxyden hervor. Auf solche Metalloxyde, die den Sauerstoff in sehr inniger Verbindung enthalten, wie die Erden, zeigt der Schwefel gar keine Einwirkung. Leichter reducirbare Metalloxyde, wie die meisten eigentlichen (schweren) Metalloxyde, werden durch Erhitzen mit Schwefel in Schwefelmetall und schwefligsaures Gas zersetzt, weil der Sauerstoff unter diesen Umständen nothwendig mit Schwefel sich verbinden muss, während, wenn Chlor unter ähnlichen Umständen zersetzend auf ein Metalloxyd einwirkt, der entwickelte Sauerstoff sich nicht mit Chlor verbinden kann, indem eine Verbindung des Chlors mit Sauerstoff bei höherer Temperatur gar nicht möglich ist. Wirkt dagegen Schwefel auf Metalloxyde ein, deren Metalle sehr geneigt sind, sich mit demselben zu verbinden, und die zugleich eine grosse Verwandtschaft zu Säuren haben, wie die Alkalien, so ist das Resultat im Allgemeinen dasselbe, wie wenn Chlor u. s. f. auf solche Metalloxyde bei Gegenwart von Wasser einwirkt: es bildet sich nemlich ein Schwefelmetall und eine Verbindung des Metalloxyds mit einer Sauerstoffsäure des Schwefels. Der Unterschied ist allein der, dass beim Schwefel dieser Erfolg auch bei Abwesenheit von Wasser und bei Einwirkung einer höheren Temperatur statt findet, während beim Chlor Wasser zugegen seyn *muss*. Der Grund davon ist offenbar der, weil die Verwandtschaft des Schwefels zum Sauerstoff und der Schwefelsäure zum Alkali viel grös-

ser ist, als die Verwandtschaft des Chlors zum Sauerstoff und der Chlorsäure zum Alkali; durch höhere Temperatur werden die chlorsauren Alkalien in Sauerstoffgas und Chlormetall zersetzt, können sich also unter diesen Umständen gar nicht bilden, während die schwefelsauren Alkalien durch Hitze nicht zersetzt werden. — Wirkt Schwefel auf ein Alkali bei Abwesenheit von Wasser und bei höherer Temperatur ein, so bildet sich *schwefelsaures* Alkali und Schwefelmetall; wirkt er dagegen bei Gegenwart von Wasser und bei blos gelindem Erhitzen ein, so bildet sich eine Verbindung von Alkali mit einer weniger Sauerstoff enthaltenden Säure des Schwefels, nemlich *unterschwefligsaures* Alkali und Schwefelmetall. Da ferner mehrere Metalle, namentlich Alkalimetalle, mit verschiedenen Mengen von Schwefel sich verbinden können, so wird es von der Menge des zugesetzten Schwefels abhängen, ob eine niederere oder höhere Schweflungsstufe des Alkalimetalls gebildet wird.

Wir sehen also, dass man die Neigung des Schwefels, mit Metallen sich zu verbinden, ebenso wie die des Chlors, benützen könnte, um den Schwefel mit Sauerstoff zu verbinden; es geschieht dieses jedoch nie, da man auf viel einfachere Weisen den Schwefel mit Sauerstoff verbinden kann, und da man überdiess durch diese Methode die Schwefelsäure nicht isolirt, sondern in Verbindung mit einem Alkali erhalten würde.

Darstellung des Schwefels und seiner Verbindungen mit den bisher betrachteten Elementen, nemlich dem Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod.

1. *Darstellung des Schwefels.*

Der Schwefel kommt in der Natur, namentlich in vulkanischen Gegenden, in so grosser Menge rein vor, dass es kaum nöthig ist, von seiner Darstellung zu sprechen. Höch-

stens reinigt man solchen Schwefel durch Destillation von etwas beigemengter Erde. Erhitzt man ihn in einer Retorte mit Vorlage, so schlägt sich zuerst das Schwefelgas in den kalten Hals der Retorte als Pulver nieder; die nachfolgenden heissen Schwefeldämpfe erhitzen aber den Hals der Retorte so, dass der Schwefel schmilzt, in die Vorlage fliesst, und in dieser zu einer Masse erstarrt. — Will man den Schwefel, fein vertheilt, in kleinen Krystallen, als *Schwefelblumen* erhalten, so lässt man die Schwefeldämpfe in einer grossen Kammer, die mit kalter Luft erfüllt ist, sich verdichten und sorgt dafür, dass die Luft nicht bis zum Schmelzen des Schwefels sich erhitze. — Will man den Schwefel noch feiner vertheilt erhalten, so zersetzt man eine Auflösung von hydrothionigsaurem Kali oder Natron, welche man durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Schwefel und kohlensaurem Kali oder Natron und Auflösen der erhaltenen Schwefelleber in Wasser erhält, durch nach und nach zugesetzte wässrige Schwefelsäure oder Salzsäure; es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas und der Schwefel fällt als *Schwefelmilch, lac sulphuris*, nieder. — Diejenigen in der Natur in grösserer Menge vorkommenden Verbindungen des Schwefels mit Metallen, welche, wie der Schwefelkies (Schwefeleisen) und Kupferkies (Verbindung von Schwefel, Eisen und Kupfer) einen Theil des Schwefels bei erhöhter Temperatur fahren lassen, werden auch bisweilen zur Darstellung des Schwefels benützt.

2. *Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.*

Der Schwefel bildet mit dem Sauerstoff 4 Verbindungen, die sämmtlich saurer Natur sind, nemlich die Schwefelsäure, Unterschwefelsäure, schweflige Säure und unterschweflige Säure. Ich habe schon angeführt (S. 53.), dass durch das Brennen des Schwefels an der Luft blos schweflige Säure gebildet wird und will nun zeigen, wie aus dieser Säure alle übrige entstehen können.

Die *Schwefelsäure*, welche bei der gewöhnlichen Temperatur entweder fest (wasserfreie Schwefelsäure) ist, oder tropfbar-flüssig (Schwefelsäurehydrat), entsteht, wie ebenfalls schon gezeigt wurde, aus der schwefligen Säure dadurch, dass diese letztere in Berührung mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas und mit Wasser gebracht wird; sie wird aber auf diese Weise nie dargestellt, da es andere bequemere Methoden gibt, von welchen ich schon hier eine erwähnen will. Mehrere Schwefelmetalle verwandeln sich, wenn man sie entweder an der Luft mehr oder weniger stark erhitzt, oder auch, wenn man sie blos an feuchter Luft liegen lässt, in schwefelsaure Metalloxyde — Die Ursache, warum hier schwefelsaures Metalloxyd gebildet wird, ist offenbar die, weil die Metalloxyde zu der Schwefelsäure eine viel grössere Affinität haben, als zu der schwefligen Säure; auch werden alle schwefligsauren Metalloxyde durch höhere Temperatur zersetzt, und wenn sich anfangs beim Liegen des Schwefelmetalles an der Luft, schwefligsaures Metalloxyd wirklich bildet, so verwandelt es sich bald, durch Aufnahme von mehr Sauerstoff, in schwefelsaures Salz. — Hat dann die Basis keine sehr grosse Affinität zu der Schwefelsäure, d. h. lässt sie die Schwefelsäure in der Hitze, und zwar in nicht zu starker Hitze fahren, so erhält man dadurch ein Mittel zur Darstellung der Schwefelsäure. Alle Schwefelmetalle, welche die Alkalimetalle bilden, verbrennen an der Luft zu schwefelsaurem Alkali, welches aber, wegen der grossen Affinität des Alkalis zur Schwefelsäure, diese in der Glühhitze nicht fahren lässt; man könnte daher auf diese Weise zwar Schwefelsäure darstellen, aber nicht isolirt erhalten, worauf es doch gewöhnlich allein ankommt. Andere Schwefelmetalle, wie Schwefeleisen, Schwefelkupfer, verbrennen an der Luft zu schwefelsaurem Metalloxyd, welches durch erhöhte Temperatur in entweichende Säure und zurückbleibendes Metalloxyd zersetzt wird; das Schwefeleisen verwandelt sich auch bei gewöhnlicher

Temperatur, in feuchter Luft, allmälig in schwefelsaures Eisenoxydul. Aus diesem Salz namentlich stellt man durch Erhitzen die Schwefelsäure dar, welche dabei grösstentheils unzersetzt sich verflüchtigt; zuerst entfernt man das Krystallwasser durch mässige Hitze, hierauf entwickelt man durch stärkere Hitze aus irdenen Retorten mit vorgelegter Vorlage die Säure selbst, welche zwar grösstentheils in chemischer Verbindung mit Wasser überdestillirt, zum Theil jedoch auch als wasserfreie Säure sich entwickelt, welche sich der wasserhaltigen beimengt und ihr die Eigenschaft, an der Luft zu rauchen, ertheilt. Die so dargestellte Schwefelsäure kommt in dem Handel unter dem Namen: *rauchendes Vitriolöl, Nordhäuser Vitriolöl*, vor *). — Die Methode, durch welche die gewöhnliche, nicht rauchende Schwefelsäure (englisches Vitriolöl) im Grossen dargestellt wird, kann erst bei dem Stickstoff verständlich gemacht werden.

Die *wasserfreie Schwefelsäure* erhält man durch mässiges Erhitzen des rauchenden Vitriolöls in einer gläsernen Retorte, welche man mit einer trockenen, mit Eis umgebenen Vorlage in Verbindung setzt, in welcher sich die Dämpfe der wasserfreien Säure verdichten. Die wasserfreie Säure erscheint in Form von feinen, weissen, undurchsichtigen Nadeln von 1.97 specif. Gew. Schmilzt bei 20—25°, und verwandelt sich bei etwas höherer Temperatur in einen farblosen Dampf. Bildet an der Luft, indem sie sich mit der Feuchtigkeit derselben verbindet, starke, erstickende Nebel. Erhitzt sich mit Wasser so heftig, dass die Verbindung sogar von einer Lichtentwicklung und Explosion begleitet seyn kann.

Das Vitriolöl, aus welchem durch Erhitzen die wasserfreie

*) Die concentrirte Schwefelsäure führt im gemeinen Leben, wegen ihrer dickflüssigen Beschaffenheit, den Namen *Vitriolöl*, an welchem sich der Anfänger nicht stossen wird.

Schwefelsäure ausgetrieben worden ist, hat die Eigenschaft, an der Luft zu rauchen, verloren; das rauchende Vitriolöl ist daher als eine Verbindung von gemeinem (nicht rauchendem) Vitriolöl mit wasserfreier Schwefelsäure zu betrachten. Dieses gemeine Vitriolöl, welches in der Retorte nach Verjagung der wasserfreien Säure zurückbleibt und welches auf eine später anzugebende Weise im Grossen dargestellt wird, ist eine wasserhelle, ölartige Flüssigkeit von 1.845 specif. Gew., die erst bei 327° ins Sieden kommt, mithin an der Luft, ihrer grossen Affinität zu dem Wasser ungeachtet, nicht mehr raucht. Diese Säure ist eine bestimmte Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit Wasser, und hat in ihrer Zusammensetzung die grösste Analogie mit den neutralen schwefelsauren Salzen, indem der Sauerstoff der Säure das dreifache ist vom Sauerstoff des Wassers, wie auch in den genannten Salzen der Sauerstoff der Säure das dreifache von dem der Basis ist. Diese Säure gefriert erst bei — 25°, während ihre Verbindung sowohl mit wasserfreier Säure (rauchendes Vitriolöl), als auch ihre Verbindung mit noch einmal so viel Wasser, als sie bereits enthält, schon über 0° gefriert. Wird eine mit Wasser verdünnte Schwefelsäure erhitzt, so verdampft zuerst so viel Wasser, bis gemeines Vitriolöl, d. h. diejenige Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser, in welcher der Sauerstoff der Säure das dreifache von dem der Basis beträgt, gebildet ist; diese verdampft dann bei stärkerem Erhitzen, als Ganzes, und lässt sich daher durch Destillation reinigen, wobei man die Vorlage wechselt, nachdem das überschüssige Wasser und andere etwa beigemengte flüchtigere Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, überdestillirt sind.

Die Schwefelsäure lässt sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen, und ihre Affinität zum Wasser ist so gross, dass sie in ganz feuchter Luft das 15fache ihres Gewichts Wasser anzieht. Vermöge dieser Affinität zum Was-

ser zersetzt sie auch die meisten organischen Verbindungen, die sich, wie z. B. Holz, schwarz färben, wenn sie in concentrirte Schwefelsäure getaucht werden; die Elemente des Wassers, welche nebst Kohlenstoff die organische Substanz bilden, treten nemlich wirklich zu Wasser zusammen, wodurch die Menge des Kohlenstoffs überwiegend wird, denn die gebildete schwarze Substanz ist eine Verbindung von Kohlenstoff mit weniger Wasserstoff und Sauerstoff, als die Substanz vorher enthielt. — Wasserfreie Schwefelsäure in Dampfform durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, zersetzt sich in ein Gemeng von 2 Maassen schwefligsaurem Gas auf 1 Maass Sauerstoffgas; dieselbe Zersetzung erleidet theilweise das Vitriolöl. Verschiedene Metalle und andere brennbare Körper entziehen beim Erhitzen dem Vitriolöl den dritten Theil seines Sauerstoffs und verwandeln es in schwefligsaures Gas, indem die gebildeten Oxyde, wenn sie Salzbasen sind, mit unzersetzter Säure zu Salz sich verbinden; beim Einwirken von Kohle auf Schwefelsäure bildet sich kohlensaures Gas neben schwefligsaurem Gas; Phosphor entzündet sich sogar in Vitriolöldampf, und scheidet Schwefel aus. Feuerbeständige Salzbasen (Kalk, Baryt, Bleioxyd u. s. f.) verbinden sich mit der wasserfreien Schwefelsäure des Vitriolöls und treiben das Wasser aus.

Da die Schwefelsäure mit Baryt eine im Wasser und Säuren ganz unauflösliche Verbindung bildet, so hat man an dem Baryt und den auflöslichen Barytsalzen ein vortreffliches Mittel, die Gegenwart der Schwefelsäure in einer Auflösung zu erkennen, sie mag nun entweder frei oder an Basen gebunden in derselben vorkommen, und umgekehrt dient die Schwefelsäure zur Erkennung der Gegenwart des Baryts in einer Flüssigkeit.

Die Schwefelsäure kommt zwar fertig gebildet in der Natur in sehr grosser Menge vor, aber nicht in isolirtem Zustand, sondern in Verbindung mit starken Salzbasen, na-

mentlich Kalk, Baryt, Bittererde u. s. f., aus welcher sie durch Hitze nicht ausgetrieben werden kann; ja es gibt keine einzige Säure, welche die Schwefelsäure aus diesen Verbindungen bei der gewöhnlichen Temperatur auszutreiben vermöchte, denn die Schwefelsäure ist bei der gewöhnlichen oder wenig erhöhter Temperatur die stärkste aller Säuren. Es gibt zwar einige ausgezeichnet feuerbeständige Säuren, wie Borsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, welche in sehr hoher Temperatur die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen austreiben: aber dann wird sie immer in Sauerstoffgas und in schweflige Säure zersetzt. Der schwefelsaure Kalk (Gyps), der so häufig in der Natur vorkommt, kann daher zur Darstellung der Schwefelsäure gar nicht benützt werden. Aus den angeführten Gründen ist aber auch die Schwefelsäure, in technischer Beziehung, bei weitem die wichtigste aller Säuren, und die verbesserten Methoden ihrer Darstellung im Grossen haben einen ungeheuren Aufschwung in den Künsten und Gewerben hervorgebracht.

Die *Unterschwefelsäure*, welche man blos als tropfbare Flüssigkeit in Verbindung mit Wasser kennt, entsteht aus der schwefligen Säure dadurch, dass man letztere auf Mangansuperoxyd, das mit Wasser angerührt wird, einwirken lässt, wobei dieses seinen überschüssigen Sauerstoff an die schweflige Säure abtritt, um sie in Unterschwefelsäure zu verwandeln, die mit dem Manganoxydul ein auflösliches Salz bildet. Alle andere Superoxyde, ausser dem Mangansuperoxyd, verwandeln die schweflige Säure in Schwefelsäure, die sich mit dem gebildeten Oxyd verbindet. Es ist eine merkwürdige Eigenschaft der Unterschwefelsäure, dass sie mit sämmtlichen Salzbasen im Wasser auflösliche Salze bildet, während sowohl Schwefelsäure als schweflige Säure mit mehreren Salzbasen zu im Wasser unauflöslichen Salzen sich verbinden. Um nun die Unterschwefelsäure aus ihrer Verbindung mit Manganoxydul zu isoliren, wird sie (da das Manganoxydul

mit Säuren meist im Wasser auflösliche Salze bildet) zuerst an eine Basis gebunden, welche mit andern Säuren unauflösliche Salze bildet; man setzt daher in Wasser gelösten Baryt zu, der sich mit der Unterschwefelsäure verbindet, und das Manganoxydul niederschlägt. Der so gebildete unterschwefelsaure Baryt wird hierauf durch verdünnte Schwefelsäure, die mit dem Baryt eine unauflösliche Verbindung bildet, und in der genau hierzu erforderlichen Menge zugesetzt wird, zersetzt.

Die wässrige Unterschwefelsäure lässt sich durch Abdampfen unter der Luftpumpe mittelst einer Schaale Vitriolöl, das den Wasserdampf verschluckt, bis zu einem specif. Gew. von 1.347 ohne Zersetzung concentriren; versucht man die Flüssigkeit noch mehr zu concentriren, so zersetzt sich die Säure in zurückbleibende Schwefelsäure und sich entwickelndes schwefligsaures Gas. Man kennt die Unterschwefelsäure in wasserfreier Form nicht. Die wasserhaltige Säure ist eine farblose, geruchlose Flüssigkeit, die in der Kälte weder von Chlor noch von Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt wird.

Die neutralen unterschwefelsauren Salze verwandeln sich beim Erhitzen, unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas, in neutrale schwefelsaure Salze; die sich entwickelnde schweflige Säure enthält eben so viel Schwefel, wie die Schwefelsäure des zurückbleibenden schwefelsauren Salzes.

Die *schweflige Säure*, welche bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmig, in sehr niederer Temperatur aber tropfbarflüssig, ja sogar fest ist, entsteht zwar beim Verbrennen des Schwefels an der Luft, wird aber selten auf diese Weise dargestellt, weil sie so mit dem Stickgas der Luft gemengt erhalten würde. Der gewöhnliche Gang ist vielmehr der, dass man die durch Verbrennen des Schwefels an der Luft erhaltene schweflige Säure durch eine später anzugebende Methode in Schwefelsäure verwandelt, und die so

erhaltene Schwefelsäure zur Darstellung der schwefligen Säure benützt. Die Schwefelsäure lässt sich aber in schweflige Säure dadurch verwandeln, dass man auf sie verschiedene brennbare Körper einwirken lässt, die ihr nur einen Theil ihres Sauerstoffs entziehen. Bildet der brennbare Körper mit dem Sauerstoff eine Säure, so wird die ganze Menge der Schwefelsäure in schweflige Säure verwandelt; bildet dagegen der brennbare Körper mit Sauerstoff eine Basis, so wird nur ein Theil der Schwefelsäure in schweflige Säure verwandelt, indem die entstandene Salzbasis mit einem Theil unzersetzt gebliebener Schwefelsäure zu einem Salz sich verbindet. So erhält man durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Kohle, schwefelsaures und kohlensaures Gas; durch Erhitzen von Schwefelsäure mit verschiedenen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber, Silber u. s. f., schwefligsaures Gas und schwefelsaures Metalloxyd. Man wählt zu dieser Zersetzung solche Metalle, welche das Wasser nicht zu zersetzen vermögen; Eisen und Zink z. B. geben mit verdünnter Schwefelsäure blos Wasserstoffgas, kein schwefligsaures Gas, weil sie in diesem Fall nicht durch den Sauerstoff der Schwefelsäure, sondern des Wassers oxydirt werden; nur wenn auf diese Metalle concentrirte Schwefelsäure einwirkt, entwickelt sich, anfangs jedoch zugleich mit Wasserstoffgas, schwefligsaures Gas. — Die Verwandtschaft des Phosphors zu dem Sauerstoff ist so gross, dass nur die Schwefelsäure beim Erhitzen die ganze Sauerstoffmenge entzieht und Schwefel ausgeschieden wird. Zusammengesetzte brennbare Körper, wie z. B. Holz, die aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohle bestehen, zersetzen sich, mit Schwefelsäure erwärmt, in Wasser, kohlensaures und schwefligsaures Gas, welches letztere im Grossen gewöhnlich aus Holz und Schwefelsäure dargestellt wird, wenn eine Verunreinigung durch kohlensaures Gas nichts zu bedeuten hat. — Das schwefligsaure Gas wird ferner bisweilen durch Erhitzen des Schwefels mit verschie-

denen Metalloxyden oder Superoxyden, namentlich Mangan-Superoxyd und Oxyd u. s. f. dargestellt; am häufigsten stellt man das reine schwefligsaure Gas mittelst Kupfer oder Quecksilber dar, die man mit Vitriolöl erhitzt. —

Die schweflige Säure erscheint unter den gewöhnlichen Umständen als ein farbloses, nicht brennbares, zum Unterhalten des Verbrennens untaugliches Gas von stechendem, erstickendem Geruch, und 2.22 specif. Gew. Das Gas lässt sich, schon bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre, blosse Erkältung sehr leicht zu einer tropfbaren Flüssigkeit durch verdichten, indem man es zuerst dadurch, dass es durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre geleitet wird, entwässert, und dann in eine mit einer Mischung von 2 Th. Eis und 1 Th. Kochsalz umgebene kleine Flasche leitet. Diese tropfbar-flüssige schweflige Säure ist eine farblose, sehr dünnflüssige Flüssigkeit von 1.45 specif. Gewicht, die bei gewöhnlichem Luftdruck schon bei — 10° siedet und bei ihrer Verwandlung in Gas eine sehr heftige Erkältung bewirkt, so dass die noch nicht verdampfte Säure so stark abgekühlt wird, dass die Verdampfung langsamer von statten geht. Die Kälte, welche bei der Vergasung der schwefligen Säure sich erzeugt, ist so heftig, dass wenn man diese Säure unter der Glocke der Luftpumpe sich vergassen lässt, ein Theil derselben zu einer weissen, flockigen Masse krystallisirt. — Die wässrige schweflige Säure erhält man, wenn schwefligsaures Gas in Wasser geleitet wird. Dieses Gas wird vom Wasser bei weitem nicht in der grossen Menge verschluckt, wie salzsaures Gas; Wasser verschluckt bei + 18° nur sein 44 faches Volumen Gas. Die wässrige schweflige Säure ist farblos, riecht, wie brennender Schwefel, verwandelt sich an der Luft zum Theil in Schwefelsäure, während ein anderer Theil als schwefligsaures Gas entweicht. Die schweflige Säure besitzt die Eigenschaft, verschiedene vegetabilische und thierische Stoffe zu bleichen, wobei der

Farbstoff theils wirklich zerstört, theils nur dadurch entfernt zu werden scheint, dass er mit der schwefligen Säure eine farblose Verbindung eingeht. Ersteres findet bei wollenen Zeugen statt, die ihre Farbe für immer verlieren; die schweflige Säure scheint in diesem Fall dem Chlor analog, nemlich durch Entmischung des Farbstoffs zu wirken. — So wie nemlich Chlor dadurch bleicht, dass es sich mit dem Wasserstoff des färbenden Stoffs zu Salzsäure verbindet, nach welcher Zersetzung die färbende Substanz aufhört, gefärbt zu erscheinen, so scheint die bleichende Wirkung der schwefligen Säure in dem angeführten Fall darinn, dass sie sich mit Sauerstoff der färbenden Substanz zu Schwefelsäure verbindet, begründet zu seyn. Da, wo die schweflige Säure auf die zuletzt genannte Weise bleicht, lässt sich durch Zusatz einer stärkeren Säure, welche, wie z. B. die Schwefelsäure, die farblose Verbindung der schwefligen Säure mit dem Farbstoff zersetzt und die schweflige Säure austreibt, die Farbe wieder herstellen, wie dieses namentlich bei verschiedenen vegetabilischen Farbstoffen der Fall ist. Das Bleichen wollener und seidener Zeuge durch schweflige Säure geschieht auf die Weise, dass man die angefeuchteten Zeuge in einer verschlossenen Kammer aufhängt, in welcher Schwefel verbrannt wird. — Durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoffgas wird die schweflige Säure nur bei Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure verwandelt; bei der Einwirkung der drei zuerst genannten Körper wird Wasser zersetzt und es werden Wasserstoffsäuren gebildet. Die schweflige Säure wird aus ihrer Verbindung mit Salzbasen durch die meisten Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure ausgetrieben, dagegen treibt sie die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus, und man kann sich daher zur Darstellung der schwefligsauren Salze der kohlensauren Verbindungen der Salzbasen bedienen.

Die *unterschweflige Säure* ist wegen ihrer grossen Neigung, in schweflige Säure und Schwefel zu zerfallen, in isolirtem Zustand gar nicht bekannt, jedenfalls hat sie, einmal isolirt, kaum eine augenblickliche Existenz; man kennt sie

vielmehr blos in ihrer Verbindung mit Salzbasen. Die unterschwefligsauren Salze werden am leichtesten dadurch rein erhalten, dass man das im Wasser gelöste schwefligsaure Salz mit Schwefel kocht, wobei die schweflige Säure genau noch einmal so viel Schwefel aufnimmt, als sie bereits enthält und dadurch sich in unterschweflige Säure verwandelt; sie bilden sich auch beim Kochen von im Wasser gelösten Alkalien mit Schwefel, so wie beim Auflösen gewisser Metalle, namentlich Zink, in wässriger schwefliger Säure, welche einen Theil ihres Sauerstoffs an das Zink abtritt und dadurch in unterschweflige Säure sich verwandelt, die mit dem gebildeten Oxyd ein Salz bildet.

3. *Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.*

Es wurde bereits bemerkt, dass es deren zwei gibt, von welchen diejenige, welche bei gleicher Menge von Schwefel die grösste Menge von Wasserstoff enthält, die gewöhnliche ist. Diese Verbindung, welche unter den gewöhnlichen Umständen gasförmig ist, durch Kälte und starken Druck aber zu einer tropfbaren Flüssigkeit sich verdichten lässt, wird *Schwefelwasserstoff*, *Schwefelwasserstoffgas* oder *Hydrothionsäure* genannt. Sie lässt sich zwar direct aus Schwefel und Wasserstoff darstellen, indem man Schwefel in Wasserstoffgas erhitzt, oder durch geschmolzenen Schwefel Wasserstoffgas leitet, aber die Verbindung geht auf diese Weise sehr langsam und unvollständig von statten. Das Schwefelwasserstoffgas wird immer auf die Weise erhalten, dass man Schwefelmetalle, seyen diese nun im Wasser auflöslich oder nicht, durch wässrige Säuren zersetzt; es geht hiebei eine Zersetzung des Wassers vor sich, dessen Sauerstoff das Metall zu einer Salzbasis oxydirt, die sich mit der zugesetzten Säure zu einem Salz verbindet, während der Wasserstoff des Wassers mit dem Schwefel Schwefelwasserstoff bildet, der sich gasförmig entwickelt. —

Die Schwefelmetalle sind entweder dem Wasser und dem Schwefelwasserstoff proportional zusammengesetzt oder nicht; dem Wasser und dem Schwefelwasserstoff proportional sind sie dann zusammengesetzt, wenn der Wasserstoff, der dadurch aus dem Wasser frei wird, dass der Sauerstoff des Wassers das Metall in Salzbasis verwandelt, genau hinreicht, den Schwefel in Schwefelwasserstoff zu verwandeln, ohne dass ein Ueberschuss von Schwefel oder von Wasserstoff bleibt. Die im Wasser löslichen Schwefelmetalle, welche die Alkalimetalle bilden, werden, sie mögen dem Schwefelwasserstoff und dem Wasser proportional zusammengesetzt seyn oder nicht, durch verdünnte Säuren in sich entwickelndes Schwefelwasserstoffgas und in Salz, wenigstens in der Hitze zersetzt, ein etwaiger Ueberschuss des Schwefels scheidet sich dabei (als sogenannte Schwefelmilch (lac sulphuris) aus; diejenigen Schwefelmetalle dagegen, welche die schweren Metalle bilden, werden, wenn sie einen Ueberschuss von Schwefel enthalten, d. h. dem Schwefelwasserstoff und dem Wasser nicht proportional zusammengesetzt sind, so wie übrigens auch viele andere, die dem Schwefelwasserstoff und dem Wasser proportional zusammengesetzt sind, durch verdünnte Säuren häufig nicht zersetzt; — so gibt das dem Wasser und Schwefelwasserstoff proportionale Schwefeleisen mit wässrigen Säuren Schwefelwasserstoffgas und ein Eisenoxydulsalz, während das Schwefeleisen mit doppelt so grossem Schwefelgehalt durch solche Säuren nicht zersetzt wird. — Säuren, welche, wie die Salpetersäure, gerne Sauerstoff an brennbare Körper abtreten, verwandeln viele Schwefelmetalle in schwefelsaure Metalloxyde.

Das Schwefelwasserstoffgas wird am besten aus Schwefeleisen mittelst verdünnter Schwefelsäure dargestellt; das Gas entwickelt sich ohne Anwendung äusserer Wärme. Das Schwefeleisen aber erhält man sehr einfach dadurch, dass man eine weissglühende Eisenstange mit Schwefel in Berüh-

rung bringt, wobei die Verbindung des Schwefels und Eisens unter lebhafter Feuerentwicklung erfolgt; bisweilen wird auch Schwefelmangan oder Schwefelantimon zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases gebraucht.

Das Schwefelwasserstoffgas ist ein farbloses Gas von sehr eckelhaftem Geruch nach faulen Eiern (oder vielmehr der Geruch der faulen Eier rührt von dem bei der Fäulniss sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgas her), es lässt sich an der Luft entzünden und brennt, wobei Wasser und schweflige Säure gebildet werden; brennende Körper erlöschen in demselben. Röthet Lacmus. Specif. Gew. = 1.19. In grösserer Menge eingeathmet, tödtet es augenblicklich: ist aber nur eine geringe Menge der Luft beigemengt, so kann man diese ohne Gefahr respiriren. — Der zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtete Schwefelwasserstoff ist eine farblose, klare, höchst dünnflüssige Flüssigkeit von 0.9 specif. Gew., die bei —19° noch nicht gefriert.

Das Verhalten des Schwefelwasserstoffgases zu Metallen und Metalloxyden ist dem des salzsauren Gases analog. Mehrere Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas bei erhöhter Temperatur in Schwefelmetall und Wasserstoffgas von unverändertem Umfang (Zinn); Kalium und Natrium verbinden sich dabei nicht nur mit dem Schwefel, sondern auch mit der Hälfte des Wasserstoffs, so dass nur ein Volumen Wasserstoffgas, der Hälfte von dem Volumen des Schwefelwasserstoffgases gleich, zurückbleibt; man erhält dadurch eine aus Schwefelmetall und Schwefelwasserstoff bestehende Verbindung, die sich im Wasser zu saurem hydrothionsaurem Alkali löst. Die meisten Metalloxyde werden durch Schwefelwasserstoffgas bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur in Schwefelmetall und Wasser zersetzt, weil die Summe der Verwandtschaften zwischen Schwefel und Metall, und Sauerstoff und Wasserstoff einerseits, in der Regel grösser ist als die Summe der Verwandtschaften zwischen Schwefel

und Wasserstoff, und Metall und Sauerstoff andererseits. Die Erden aber, deren Metalle zum Sauerstoff eine so grosse Affinität haben, werden durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt, auch geht der Schwefelwasserstoff, als eine sehr schwache Säure, mit mehreren derselben keine Verbindung ein. Sehr viele sauerstoffhaltige Körper, die nicht die Natur von Salzbasen haben, zersetzen das Schwefelwasserstoffgas vorzüglich durch Oxydation des Wasserstoffs; so zersetzt schwefligsaures Gas dasselbe in Wasser und Schwefel, eben so wird es von Salpetersäure, Chlorsäure u. s. f. zersetzt.

Vom Wasser wird dieses Gas, jedoch nicht in bedeutender Menge, verschluckt; 1 Maass Wasser scheint bei der gewöhnlichen Temperatur höchstens 3 Maasse Gas zu verschlucken. Man erhält eine farblose Flüssigkeit, vom Geruch des Gases, die Lacmus röthet, und an der Luft sich bald unter Bildung von Wasser und Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Die natürlichen Schwefelwasser, *hepatische Wasser*, sind Quellwasser, welche Schwefelwasserstoff nebst verschiedenen Salzen enthalten.

Das Schwefelwasserstoffgas ist ein vortreffliches Mittel, um viele mit Säuren verbundene und im Wasser gelöste Metalloxyde auszuscheiden, und um verschiedene solche Metalloxyde von einander zu trennen. Die meisten schweren Metalloxyde werden durch Schwefelwasserstoff in Wasser und unauflösliches Schwefelmetall zersetzt. Wird ein solches Schwefelmetall auch durch Säuren nicht zersetzt, so wird durch Schwefelwasserstoffgas aus dem in Wasser gelösten Metallsalz das Metall als Schwefelmetall niedergeschlagen — wie aus aufgelösten Bleisalzen das Blei —; ist dagegen ein solches Schwefelmetall zwar unauflöslich in Wasser, wird es aber durch Säuren in Schwefelwasserstoffgas und Metallsalz zersetzt, so kann ein solches Metall aus seinen Auflösungen in Säuren, zumal bei überschüssiger Säure, durch Schwefelwasserstoffgas unmittelbar nicht niedergeschla-

gen werden, wird aber niedergeschlagen, wenn man ein auflösliches schwefelwasserstoffsaures Salz mit dem Metallsalz zusammenbringt; — so wird schwefelsaures Eisenoxydul zwar nicht durch Schwefelwasserstoffgas, wohl aber durch schwefelwasserstoffsaures Kali gefällt, indem Schwefeleisen, Wasser und schwefelsaures Kali gebildet werden, und keine freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit entstehen kann.

Die zweite Verbindung des Schwefels mit dem Wasserstoff, welche bei gleicher Menge des Schwefels weniger Wasserstoff enthält als der Schwefelwasserstoff, ist der *Wasserstoffschwefel* oder die *hydrothionige Säure*. Die Darstellung dieser sehr leicht zersetzbaren Verbindung beruht im Wesentlichen in Folgendem. Mehrere Alkalimetalle, namentlich Kalium, Natrium, Calcium, können sich mit mehr Schwefel verbinden, als diejenige Verbindung enthält, welche durch Wasserzersetzung in Schwefelwasserstoffgas und Alkali zerfällt. Solche Verbindungen erhält man durch Zusammenschmelzen der reinen oder kohlensauren Alkalien mit überschüssigem Schwefel, in welchem Fall sie mit schwefelsaurem Alkali gemengt erhalten werden, man kann sie aber auch durch Kochen der Alkalien mit überschüssigem Schwefel hervorbringen, wobei sie jedoch mit unterschwefligsaurem Alkali gemengt erhalten werden. Wird dann eine Flüssigkeit, die man dadurch erhält, dass man ein Gemeng von gleichen Theilen Schwefel und kohlensaurem Kali in glühendem Fluss zusammenschmilzt, und die im Wasser gelöste Masse mit Schwefelblumen kocht, in kleiner Menge auf einmal in überschüssige verdünnte Salzsäure gegossen, so scheidet sich die hydrothionige Säure als eine gelbe, ölige, halbflüssige Masse aus. Jene Flüssigkeiten können nemlich als hydrothionigsaure Alkalien betrachtet werden, die durch Säuren auf die angegebene Weise zersetzt werden. Würde man umgekehrt die Salzsäure in die Auflösung des hydrothionigsauren Alkalis giessen, so würde keine hydrothionige Säure ausge-

schieden, vielmehr blos Schwefel niedergeschlagen und Hydrothionsäure entwickelt werden. Es scheint, dass die hydrothionige Säure nur bei Gegenwart einer stärkeren Säure bestehen könne; wird sie sich selbst überlassen, so zersetzt sie sich sehr bald in Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht, und in zurückbleibenden Schwefel.

In diesem Wasserstoffschwefel scheint der Schwefelwasserstoff durch Hülfe von Wasser, welches einen Bestandtheil des Wasserstoffschwefels ausmacht, in Verbindung mit dem Schwefel erhalten zu werden, denn er zersetzt sich sehr rasch in sich entwickelndes Schwefelwasserstoffgas und in Schwefel, wenn man ihn mit Körpern in Berührung bringt, die sich, wie trockenes Chlorcalcium, verwittertes Glaubersalz u. s. f., begierig mit Wasser verbinden. — Wird zur Darstellung des Wasserstoffschwefels eine auf nassem Weg bereitete Schwefelverbindung angewendet, die daher unterschwefligsaures Alkali beigemengt enthält, so wird die unterschweflige Säure dieses Salzes durch die Salzsäure in schweflige Säure und in Schwefel zersetzt; die schweflige Säure aber wirkt zersetzend auf den Schwefelwasserstoff ein, indem sich Schwefel und Wasser bildet. Daher kommt es, dass die Zusammensetzung des auf solche Weise dargestellten Wasserstoffschwefels ungleichförmig ist, und dass sich die Verbindung noch viel schneller zersetzt, als wenn man sich zu ihrer Darstellung einer Schwefelverbindung bedient, die auf trockenem Weg erhalten wurde, mithin nur schwefelsaures, nicht unterschwefligsaures Alkali beigemengt enthalten kann.

4. *Verbindungen des Schwefels mit Chlor, Brom und Jod.*

Mit dem *Chlor* bildet der Schwefel zwei Verbindungen, eine rothe und eine gelbe; erstere entspricht der unterschwefligen Säure, letztere aber keiner bekannten Oxydationsstufe des Schwefels. —

Die *gelbe* Verbindung wird erhalten, wenn man in der

Kälte trockenes Chlorgas durch Schwefelblumen leitet, und die Operation unterbricht, bevor die ganze Menge des Schwefels verschwunden ist; man destillirt die Masse bei gelinder Wärme, und befreit die überdestillirte Flüssigkeit durch nochmalige Destillation von etwas überschüssigem Schwefel. — Dieser Chlorschwefel (Schwefelchlorür) ist gelb, etwas zähe nach Art der fetten Oele, von 1.687 spec. Gew. Siedet bei 138°. Zersetzt sich, durch längeres Schütteln mit Wasser, in Salzsäure, Schwefel und unterschweflige Säure, welche sich allmälig in schweflige Säure und Schwefel zersetzt. Löst beim Erwärmen noch mehr Schwefel auf, der beim Erkalten herauskrystallisirt. Bildet mit trockenem Ammoniakgas eine purpurfarbene, nicht näher untersuchte Verbindung. — Dieser Chlorschwefel ist desswegen merkwürdig, weil er die Existenz einer Sauerstoffverbindung des Schwefels wahrscheinlich macht, welche weniger Sauerstoff als die unterschweflige Säure enthalten würde.

Die *rothe* Verbindung des Schwefels mit Chlor wird erhalten, wenn man einen Ueberschuss von Chlor über Schwefelblumen leitet, bis der Schwefel gänzlich verschwunden ist. Durch wiederholte Destillation in einem mit Chlorgas erfüllten Apparat erhält man die Verbindung rein. — Dieser Chlorschwefel (Schwefelchlorid) ist eine tief granatrothe, sehr flüssige Flüssigkeit, die bei 64° siedet. Specif. Gewicht = 1.620. Er ist der unterschwefligen Säure proportional zusammengesetzt, wird daher durch Wasser in Salzsäure und unterschweflige Säure zersetzt, welche letztere dann weiter in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. Dieses Schwefelchlorid entfärbt schwefelsauren Indigo nicht, enthält mithin kein ungebundenes Chlor. Es verbindet sich, wie das Schwefelchlorür, mit trockenem Ammoniak, wobei ein pulverförmiger, purpurfarbener Körper, neben viel salzsaurem Ammoniak gebildet wird. — Durch Salpetersäure

wird der Schwefel beider Arten von Chlorschwefel in Schwefelsäure verwandelt.

Mit *Brom* bildet der Schwefel zwei, denen des Chlors analoge Verbindungen. — Mit *Jod* verbindet sich der Schwefel nur bei etwas erhöhter Temperatur; die Verbindung geht auch unter Wasser vor sich. Sie ist im Wasser unauflöslich, wird mithin nicht durch Wasser zersetzt.

Darstellung des Selens und seiner Verbindungen mit den bisher betrachteten Elementen.

1) *Selen.* Dieser Körper findet sich hauptsächlich in Verbindung mit verschiedenen Metallen, Blei, Silber, Kupfer, Quecksilber u. s. f., und die Selenmetalle haben oft eine täuschende Aehnlichkeit mit den entsprechenden Schwefelmetallen. Auch in mehreren Schwefelkiesen findet sich etwas Selen, so wie in manchem vulkanischem Schwefel. Der Bodensatz, der sich bei der Fabrikation der Schwefelsäure in Bleikammern absetzt, enthält häufig etwas Selen, und wird zur Darstellung desselben benützt. Man trocknet diesen Bodensatz, erhitzt ihn in einer Porzellanröhre nicht bis zum Schmelzen, und leitet trockenes Chlorgas darüber; die sich bildenden Dämpfe von Chlorselen und Chlorschwefel lässt man in ein wasserhaltendes Gefäss treten: es schlägt sich selenhaltiger Schwefel nieder, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit lässt, mit wässrigem schwefligsaurem Kali erhitzt, reines Selen fallen. Durch das Wasser wird nemlich der Chlorschwefel in Salzsäure und unterschweflige Säure, das Chlorselen in Salzsäure und selenige Säure zersetzt; die unterschweflige Säure, welche isolirt nicht bestehen kann, zersetzt sich sogleich in niederfallenden Schwefel und in schweflige Säure, und die Flüssigkeit enthält daher Salzsäure, schweflige und selenige Säure. Ein Theil der selenigen Säure scheint sogleich durch schweflige Säure in

Selen und Schwefelsäure zersetzt zu werden, daher der niederfallende Schwefel selenhaltig ist; beim Kochen mit schwefligsaurem Kali aber, dessen schweflige Säure durch die freie Salzsäure in Freiheit gesetzt wird, fällt alles Selen der selenigen Säure nieder, indem sich die schweflige Säure auf Kosten des Sauerstoffs der selenigen Säure in Schwefelsäure verwandelt.

2) *Verbindungen des Selens mit Sauerstoff.*

Es sind drei Verbindungen des Selens mit Sauerstoff bekannt: gasförmiges Selensuboxyd, selenige Säure und Selensäure.

Beim Brennen des Selens an der Luft bildet sich Selensuboxyd und selenige Säure; das Selen ist aber weit schwieriger brennbar als der Schwefel, verdampft bei gelindem Erhitzen an der Luft unverändert, und verbrennt blos bei stärkerem Erhitzen, z. B. durch Berührung mit einer Flamme. Das *Selensuboxyd* lässt sich von der selenigen Säure durch Schütteln mit Wasser, welches diese letztere auflöst, trennen, es ist dann nur noch mit Sauerstoffgas gemengt, wenn das Brennen des Selens in Sauerstoffgas erfolgt war. — Das Selensuboxyd ist eine durch einen durchdringenden Rettiggeruch ausgezeichnete gasförmige Verbindung, die vom Wasser nur wenig verschluckt wird, und Lacmus nicht röthet.

Die *selenige Säure* wird nicht nur durch das Brennen des Selens an der Luft erhalten, indem man durch in einer gläsernen Kugel bis zum Kochen erhitztes Selen Sauerstoffgas leitet, wobei die durch Verbrennen entstandene Säure sich sublimirt, sondern noch bequemer aus Chlorselen, das durch Wasser in Salzsäure und selenige Säure zersetzt wird; zuerst verdampft die Salzsäure, später sublimirt sich die selenige Säure als ein fester, krystallisirter, leichter als Vitriolöl verdampfbarer Körper.

Die *Selensäure* ist blos in Verbindung mit Salzbasen oder mit Wasser bekannt. Sie bildet sich beim Glühen von Selen, seleniger Säure oder selenigsauren Salzen mit salpetersaurem Kali. In Verbindung mit Wasser stellt sie eine dem Vitriolöl ähnliche Flüssigkeit dar.

3) *Verbindung des Selens mit Wasserstoff.*

Das *Selenwasserstoffgas* (*Hydroselensäure*) ist die einzige bekannte Verbindung des Selens mit dem Wasserstoff, die man auf dieselbe Weise, wie den Schwefelwasserstoff, durch Zersetzung von Selenmetallen, z. B. Selenkalium, Seleneisen, mittelst verdünnter Säuren erhält. Das Selenwasserstoffgas hat die grösste Analogie mit dem Schwefelwasserstoffgas; es wird vom Wasser in bedeutender Menge verschluckt, die Flüssigkeit röthet Lacmus u. s. f. Merkwürdig ist die ausserordentlich heftige Wirkung, welche dieses Gas auf den Organismus zeigt, selbst wenn es nur äusserlich mit Theilen des Körpers in Berührung kommt.

4) *Die Verbindungen des Selens mit Chlor und Brom* sind den Schwefelverbindungen dieser Elemente analog. Eine Verbindung des Selens mit *Jod* ist nicht dargestellt.

5) Mit *Schwefel* lässt sich das Selen in allen Verhältnissen zusammenschmelzen.

Verbindungen des Phosphors und Arseniks mit andern Elementen.

Diese beiden Elemente zeigen eine so merkwürdige Analogie in ihren chemischen Verhältnissen, dass sie neben einander aufgeführt werden müssen, ungeachtet der Phosphor zu den nicht-metallischen, der Arsenik aber zu den metallischen Elementen gezählt wird. Phosphor und Arsenik bilden mit Sauerstoff Säuren, mit Wasserstoff aber keine saure Verbindungen, vielmehr bildet der Phosphor mit Wasserstoff eine Verbindung, welcher, insofern sie sich mit stärkeren Säuren, wie Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, verbindet, *basische* Eigenschaften zuerkannt werden müssen. Mit mehreren nicht-metallischen Elementen, namentlich mit Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Selen, Chlor, Brom, Jod, lässt sich der Phosphor verbinden, und zwar *direct*, mit einziger Ausnahme des Wasserstoffs; mit vielen aber, namentlich mit dem Kohlenstoff, Bor, Silicium, Fluor und Stickstoff, hat man den Phosphor bis jetzt nicht verbinden können; in zusammengesetzteren Verbindungen kann der Phosphor allerdings neben den meisten dieser Elemente vorkommen. Dagegen verbindet er sich mit den meisten metallischen Elementen, mit mehreren unter Feuerentwicklung. Diese Verbindungen, die man weniger genau kennt, sind nicht so, wie die analogen Chlor- u. s. f., Schwefel- und Sauerstoff-Verbindungen zusammengesetzt, sondern enthalten weniger Phosphor, als diese Chlor, Schwefel u. s. f. enthalten, so dass, wenn Phosphor und Metall zugleich sich oxydiren, nur ein basisches phosphorsaures Salz entsteht. Keine dieser Verbindungen löst sich im Wasser auf; nur wenige, wie die Verbindungen des Phosphors mit den Alkalimetallen werden durch Wasser zersetzt, und dann ent-

steht zwar auch eine salzartige Verbindung, aber ganz und gar verschieden von den salzartigen Verbindungen, welche die Chlor- u. s. f. Metalle, so wie die Schwefel- und Selen-Metalle durch Wasserzersetzung bilden. Ein Theil Phosphor verbindet sich zwar mit dem Wasserstoff des Wassers, aber da diese Verbindung nicht saurer Natur und gasförmig ist, so entweicht sie, ohne sich mit dem durch den Sauerstoff des Wassers gebildeten Metalloxyd zu vereinigen; ein anderer Theil Phosphor aber verbindet sich ebenfalls mit einem Theil Sauerstoff des Wassers, und so entstehen Verbindungen des Metalloxyds mit Sauerstoffsäuren des Phosphors; kurz: bei der Zersetzung der Phosphor- und Arsenik-Metalle durch Wasser bilden sich *sauerstoffsaure*, bei der Zersetzung der Chlor-Schwefel-Metalle u. s. f. dagegen *wasserstoffsaure* Salze. — Aus dem so eben Gesagten ergibt sich nun auch, auf welche Weise der Phosphor mit dem Wasserstoff verbunden werden kann, was, wie oben erwähnt wurde, *direct* nicht möglich ist. In diesem Fall nemlich tritt der Phosphor mit dem Wasserstoff in dem Augenblick in Berührung, in welchem dieser aus dem Wasser frei wird (im status nascens des Wasserstoffs) und kann sich so mit dem Wasserstoff verbinden, während er mit dem bereits gasförmig gewordenen Wasserstoff keine Verbindung einzugehen vermag.

Sucht man nach einer Analogie zwischen Phosphor- und Arsenik-Metallen einerseits und Schwefel- und Selen-Metallen andererseits, so findet man keine andere, als die, dass alle diese Verbindungen sich durch Oxydation in sauerstoffsaure Salze verwandeln lassen, ein Umstand, der von der Neigung aller dieser Körper, mit Sauerstoff starke Säuren zu bilden, abhängt. Dagegen sieht man sich vergebens nach einer Analogie um, die in dieser Beziehung zwischen Phosphor- und Arsenik- einerseits, und Chlor-Brom- u. s. f. Metallen andererseits statt fände, da diese letzteren Körper so wenig geneigt sind, mit Sauerstoff sich zu verbinden, und so wenig stabile Säuren mit demselben bilden, wesswegen

ihre Verbindungen mit den Metallen durch den Sauerstoff der Luft nicht zu sauerstoffsauren Salzen oxydirt werden können. Dem Schwefel und Selen muss daher ihre Stelle zwischen Chlor, Brom u. s. f. einerseits, und zwischen Phosphor und Arsenik andererseits angewiesen werden: an das Chlor u. s. f. schliessen sich Schwefel und Selen dadurch an, dass sie mit Wasserstoff sowohl, als mit Sauerstoff Säuren bilden, dass daher ihre Verbindungen mit Metallen, wenn sie durch Wasser zersetzt werden, wasserstoffsaure Salze geben, dass durch ihre Einwirkung auf Metalloxyde, eine Metallverbindung und ein sauerstoffsaures Salz entsteht; mit dem Phosphor und Arsenik kommen Schwefel und Selen in Hinsicht ihrer Brennbarkeit so wie darinn überein, dass sie mit Sauerstoff starke Säuren bilden, wesswegen die Verbindungen dieser sämmtlichen 4 Elemente mit Metallen durch Sauerstoff zu sauerstoffsauren Salzen oxydirt werden.

Das Tellur schliesst sich unmittelbar an den Schwefel und das Selen an. Seine Verbindung mit andern Metallen, namentlich mit Kalium, ist wie die Verbindung des Schwefels und Selens mit Kalium, von einer heftigen Feuerentwicklung begleitet; es bildet mit Wasserstoff eine dem Schwefelwasserstoff ähnliche, gasförmige Säure, *tellurwasserstoffsaures Gas* (*Hydrotellursäure*), mit Sauerstoff aber eine im Wasser lösliche krystallisirbare Säure und ausserdem eine Verbindung, die nicht die entschiedenen sauren Charaktere besitzt, wie die Verbindungen des Schwefels und Selens mit Sauerstoff, die sich vielmehr sowohl mit Säuren als mit Basen verbindet, und in den ersteren Verbindungen die Rolle der Basis, in den letzteren die Rolle der Säure spielt. Das Tellurkalium löst sich im Wasser (als Tellurkalium oder als tellurwasserstoffsaures Kali) auf, und Säuren entwickeln aus demselben das Tellurwasserstoffgas.

Darstellung des Phosphors und seiner Verbindungen mit den bisher betrachteten Elementen.

1. *Phosphor.* Dieses höchst brennbare Element findet sich nicht in freiem Zustand in der Natur, sondern gewöhnlich in Verbindung mit Sauerstoff als Phosphorsäure, die immer auch nur in Verbindung mit Salzbasen vorkommt. Phosphorsaure Salze finden sich im unorganischen Reich, so wie im Pflanzen- und Thier-Reich; die Knochen der Thiere namentlich enthalten eine grosse Menge phosphorsauren Kalk und werden daher zur Darstellung des Phosphors benützt. Ausserdem findet sich der Phosphor als entfernter Bestandtheil einiger fetten Substanzen des Thierreichs, z. B. des Hirnfetts, welches aus Kohle, Wasserstoff, Sauerstoff und etwas Phosphor besteht.

Die Knochen werden zuerst beim Zutritt der Luft gebrannt, um die thierische Materie, welche ungefähr den dritten Theil derselben ausmacht, und durch Kochen mit Wasser thierischen Leim geben würde, und welche aus Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff besteht, zu zerstören; dieses Brennen muss so lange fortgesetzt werden, bis die Knochen ganz weiss geworden sind, mithin die thierische Materie gänzlich verbrannt ist. 3 Theile gebrannte und gepulverte Knochen werden mit 2 Th. Vitriolöl und 24 Th. Wasser längere Zeit unter häufigem Umrühren und Ersetzen des verdampfenden Wassers mässig erwärmt (digerirt); die Schwefelsäure verbindet sich mit allem Kalk des in den gebrannten Knochen enthaltenen kohlensauren Kalks und ausserdem mit der grösseren Menge des mit Phosphorsäure verbundenen Kalks, wodurch die Phosphorsäure dieses phosphorsauren Kalkes in Freiheit gesetzt wird, mit dem nicht zersetzten phosphorsauren Kalk sich verbindet, und damit im Wasser löslichen sauren phosphorsauren Kalk bildet, der von dem sehr schwer löslichen schwefelsauren Kalk abfiltrirt wird. Man dampft die Flüssigkeit

in einem Kessel von Gusseisen bis zur Syrupsconsistenz ein, setzt hierauf den 4ten Theil der angewandten gebrannten Knochen Kohlenpulver zu und erhitzt dieses Gemeng unter fortdaurendem Umrühren bis zum schwachen Rothglühen. Es wird nun noch heiss in eine steinerne Retorte gebracht, die mittelst eines weiten, unter einem rechten Winkel gebogenen, kupfernen Rohrs mit einer Flasche, welche Wasser enthält, in Verbindung gesetzt ist. Der eine Schenkel dieses Rohrs ragt über das Ende des Halses der Retorte hinaus; der abwärts gehende Schenkel aber taucht nur bis auf einige Linien in das Wasser der Flasche hinein, so dass, wenn auch bei zufälliger Erkältung der Retorte während der Operation Wasser zurückgetrieben würde, dieses nicht in die Retorte selbst treten könnte. Die Retorte wird in einem gut ziehenden Windofen zuerst langsam erhitzt, allmälig aber so stark als möglich geglüht, indem der Ofen ganz mit Kohlen angefüllt wird. — Hiebei wird nur der Theil der Phosphorsäure, welcher den neutralen phosphorsauren Kalk in ein saures Salz verwandelt, zersetzt, indem sich die Kohle mit dem Sauerstoff der Säure zu Kohlenoxydgas und kohlensaurem Gas verbindet; der Phosphordampf verdichtet sich in dem Hals der Retorte und in dem kupfernen Rohr zu tropfbarflüssigem Phosphor, der in das Wasser der Flasche herunterfliesst und in demselben fest wird. Die Flasche ist mit einem Kork verschlossen, durch welchen das kupferne Rohr gesteckt ist; um den Gasarten einen Ausgang zu verschaffen, ist durch den Kork eine gläserne Röhre durchgesteckt, deren unteres Ende nicht in das Wasser taucht. — Um den Phosphor von Unreinigkeiten, beigemengter Kohle u. s. f. zu reinigen, schneidet man denselben in Stücke, bringt diese in gläserne Röhren, die an einem Ende etwas enger als an dem andern sind; das engere verschliesst man mit einem Kork und giesst über die Phosphorstücke Wasser, damit sie sich nicht entzünden können. Man taucht nun die Röhre in

war-

warmes Wasser, nimmt sie heraus, wenn der Phosphor geschmolzen ist und taucht sie dann in kaltes Wasser. Wenn der Phosphor fest geworden ist, so stösst man ihn von dem engeren gegen das weitere Ende der Röhre zu heraus, und bewahrt ihn unter Wasser auf. — Man erhält den Phosphor in Rhombendodekaëdern krystallisirt, wenn man 2 Th. Phosphor und 1 Th. Schwefel unter Wasser zusammenschmilzt und die flüssige Masse erkalten lässt.

2. *Verbindungen des Phosphors mit dem Sauerstoff.*

Phosphorsäure. Dass von den drei sauren Verbindungen, welche der Phosphor mit dem *Sauerstoff* bildet, nemlich der Phosphor — phosphorigen — und unterphosphorigen Säure, blos die beiden ersteren durch Brennen des Phosphors in der Luft erhalten werden können, dass sie aber auf diese Weise selten dargestellt werden, wurde schon (S. 55 u. 56.) erwähnt. Auch wurde schon bemerkt, dass die Phosphorsäure in Verbindung mit Basen, namentlich mit Kalk, häufig in der Natur vorkommt, und dass sie aus diesen Verbindungen durch andere Säuren ausgeschieden werden kann. Am gewöhnlichsten wird die reine Phosphorsäure aus Phosphor dargestellt, der mit Salpetersäure erhitzt und durch einen Theil ihres Sauerstoffs in Säure verwandelt wird; ich werde auf diese Methode bei dem Stickstoff zurückkommen. Man könnte diese Säure auch aus derjenigen Verbindung des Phosphors mit Chlor darstellen, welche die grösste Menge Chlor enthält: diese wird nemlich durch Wasser in Salzsäure und Phosphorsäure zersetzt.

Die auf die eine oder andere Weise dargestellte Phosphorsäure enthält entweder Salpetersäure oder Salzsäure, und Wasser; wird die saure Flüssigkeit abgedampft, und der Rückstand stark erhitzt, so verflüchtigt sich die Salpetersäure oder Salzsäure nebst dem grössten Theil des Wassers, aber die Phosphorsäure bleibt in chemischer Verbindung mit einem Theil Wasser, welches durch Hitze

nicht ausgetrieben werden kann. Man erhält daher immer, sobald bei der Bildung der Phosphorsäure Wasser im Spiel war, Phosphorsäurehydrat. Dieses ist ein farbloses, durchsichtiges, nicht sehr hartes Glas, welches in mässiger Wärme zu einer syrupartigen Flüssigkeit schmilzt, in der Rothglühhitze als Ganzes verdampft, an der Luft zerfliesst und im Wasser äusserst leicht löslich ist. Lässt man die Phosphorsäure an der Luft zerfliessen, so entstehen in der sich bildenden syrupartigen Flüssigkeit grosse Krystalle, die nach Brandes ausser Hydratwasser noch Krystallwasser enthalten. Wird Phosphorsäure in irdenen oder gläsernen Gefässen geschmolzen, so wirkt sie zersetzend auf die Masse des Gefässes ein, und verbindet sich mit Kieselerde u. s. f.; man muss sie daher in Platintiegeln schmelzen. Wegen ihrer relativ bedeutenden Feuerbeständigkeit äussert die Phosphorsäure bei erhöhter Temperatur starke Verwandtschaften und treibt nicht nur die Salpetersäure, sondern sogar die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen mit Basen aus. — Die in wässrigen Auflösungen befindliche Phosphorsäure gibt mit Kalkwasser einen weissen, im Wasser unauflöslichen, in Säuren ohne Aufbrausen löslichen Niederschlag, und lässt sich durch dieses Verhalten erkennen. — Von der merkwürdigen Verschiedenheit, welche zwischen kurz zuvor geglühter und dann im Wasser gelöster und zwischen einer schon längere Zeit in wässriger Lösung befindlichen Phosphorsäure statt findet, werde ich später sprechen.

Die wasserfreie Phosphorsäure, welche man blos durch Verbrennen von trockenem Phosphor in trockenem Sauerstoffgas erhalten kann, ist eine weisse, flockige Substanz, die mit Wasser sich sehr stark erhitzt und damit Phosphorsäurehydrat bildet.

Dass auch die *phosphorige Säure* durch Brennen des Phosphors an der Luft, aber mit Phosphorsäure gemengt, erhalten werden könne, wurde ebenfalls schon erwähnt. Am reinsten erhält man diese Säure, jedoch wasserhaltig, wenn

man den Chlorphosphor mit geringerem Chlorgehalt durch Wasser zersetzt, und die Salzsäure, so wie das überschüssige Wasser durch gelindes Abdampfen entfernt, wo dann die phosphorige Säure beim Erkalten krystallisirt. Diese Säure zerfällt bei stärkerem Erhitzen (durch Wasserzersetzung) in Phosphorsäurehydrat und Phosphorwasserstoffgas.

Die phosphorige Säure verwandelt sich nicht nur an der Luft allmälig ganz in Phosphorsäure, sondern sie entzieht auch mehreren Metalloxyden, deren Metalle zu dem Sauerstoff keine grosse Verwandtschaft haben, den Sauerstoff, und verbindet sich mit demselben zu Phosphorsäure. So zersetzen sich Silberoxyd und Quecksilberoxyd für sich oder in ihrer Verbindung mit Säuren durch phosphorige Säure in Phosphorsäure und Metall. — Die *wasserfreie phosphorige Säure*, welche man durch Brennen des Phosphors in der Luft, bei beschränktem Zutritt der Luft erhält, ist ein weisses, flockiges, sehr voluminöses Pulver, von knoblauchartigem Geruch und eigenthümlichem, stechendem Geschmak, das sich leicht von einer Stelle zur andern sublimiren lässt, im Wasser sich leicht löst, an der Luft sich entzündet und zu Phosphorsäure verbrennt.

Die *unterphosphorige Säure* bildet sich bei der Zersetzung des Phosphorbaryums, Phosphorstrontiums, Phosphorcalciums durch Wasser; auch beim Erhitzen von Phosphor mit Wasser, in welchem Kalk, Baryt oder Kali aufgelöst sind. (vergl. S. 173.). Diese Phosphormetalle werden sämmtlich aus Phosphor und Metalloxyd (Alkali), die man zusammen erhitzt, dargestellt, es sind daher keine reine, sondern mit phosphorsaurem Alkali gemengte Phosphormetalle. Wenn sie durch Wasser zersetzt werden, so löst sich unterphosphorigsaures Alkali im Wasser auf, während das beigemengte, im Wasser unauflösliche, phosphorsaure Alkali zurückbleibt. Aus der Auflösung lässt sich durch eine Säure, welche mit dem Alkali eine unauflösliche Verbindung

bildet (Schwefelsäure, Oxalsäure), die unterphosphorige Säure isoliren, welche nur in Verbindung mit Wasser bekannt ist, und deren Hauptcharakter der ist, dass ihre Salze sämmtlich in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich sind. Beim Erhitzen zersetzt sich die unterphosphorige Säure in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas.

Als *Oxyde* des Phosphors hatte man früher 1) die weisse Rinde betrachtet, mit welcher sich der Phosphor überzieht, wenn er lange unter Wasser aufbewahrt wird; 2) die rothe Substanz, welche sich beim raschen Verbrennen des Phosphors bildet.

Nach neueren Untersuchungen ist jene weisse Rinde nicht ein Oxyd, sondern ein *Hydrat* des Phosphors; diese Substanz stellt mithin (da auch Chlor und Brom mit Wasser sich zu verbinden vermögen) das dritte Beispiel eines mit Wasser chemisch sich verbindenden Elementes dar. Kalte concentrirte Schwefelsäure entzieht diesem Phosphorhydrat das Wasser und macht den Phosphor frei. Bei + 45° zersetzt es sich in Wasser und Phosphor. — Die rothe Substanz ist ein wirkliches *Oxyd* des Phosphors. Man erhält sie, indem man Phosphor in siedendem Wasser schmilzt und mittelst einer Röhre Sauerstoffgas in denselben leitet. Der Phosphor verbrennt dabei unter Wasser, und es bildet sich, ausser Phosphorsäure, die vom Wasser gelöst wird, Phosphoroxyd, das in Form von leichten, zinnoberrothen Flocken im Wasser schwimmt. Man lässt diese Flocken sich setzen, giesst die saure Flüssigkeit ab, wäscht das Oxyd und erhitzt es in einem Destillationsapparat, um den noch beigemengten Phosphor zu verflüchtigen. Das zurückbleibende Oxyd wird gewaschen, um es von der bei der Destillation gebildeten Phosphorsäure zu befreien, und hierauf getrocknet. Es ist roth, geruch- und geschmaklos, schwerer als Wasser, unauflöslich in Wasser, Aether, Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen. Leuchtet im Dunklen nicht. Entzün-

det sich erst nahe bei der Rothglühhitze und verbrennt zu Phosphorsäure. Merkwürdig ist es, dass dagegen Salpetersäure und salpetrige Säure weit heftiger auf dieses Oxyd, als auf den Phosphor selbst einwirken, und dasselbe plötzlich unter Verwandlung in Phosphorsäure entzünden, wovon der Grund wahrscheinlich in der grossen Vertheilung des Oxyds liegt. — Dass diese Substanz wirklich ein Oxyd des Phosphors ist, wird dadurch bewiesen, dass sie, bei ihrer Verwandlung in Phosphorsäure, weniger an Gewicht zunimmt, als eine gleich grosse Menge von Phosphor, mithin selbst schon Sauerstoff enthalten muss.

3. *Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff.*

Von der Bildung des *Phosphorwasserstoffs* war schon (S. 173.) die Rede. Man erhält diese gasförmige Verbindung bei der Zersetzung der vorhin genannten Phosphormetalle, (Phosphorbaryum, Phosphorcalcium) durch Wasser; beim Erhitzen von Phosphor mit Wasser und stärkeren Salzbasen, welche durch ihre Affinität zu der durch den Sauerstoff des Wassers zu bildenden Säure des Phosphors die Zersetzung des Wassers bewirken, z. B. Kali, Kalk u. s. f.; beim Erhitzen des Hydrats der phosphorigen und unterphosphorigen Säure. — Es gibt zwei verschiedene Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff, die beide gasförmig sind: die eine entzündet sich von selbst, bei der gewöhnlichen Temperatur, an der Luft, die andere erst bei erhöhter Temperatur; setzt man aber das Gemenge dieses letzteren Gases mit Luft oder Sauerstoffgas einem schwächeren Druck aus, als der ist, welchen die Atmosphäre ausübt, so entzündet es sich schon bei 20°. — Das leicht entzündliche Phosphorwasserstoffgas scheint sich von dem schwer entzündlichen durch einen grösseren Phosphorgehalt zu unterscheiden. Beide Phosphorwasserstoffgase sind farblos, riechen nach faulen Fischen, röthen Lacmus nicht, werden vom Wasser nur in geringer Menge verschluckt. Beide verdichten sich mit iodwasserstoffsaurem

Gas zu weissen, leicht verdampfbaren Würfeln, und spielen in dieser Verbindung die Rolle einer Basis.

4. *Verbindungen des Phosphors mit Chlor, Brom und Jod.*

Mit *Chlor* sowohl als mit *Brom* bildet der Phosphor zwei Verbindungen; die Verbindungen des Chlors mit Phosphor sind denen des Broms mit Phosphor vollkommen analog. Die eine dieser Verbindungen entspricht der phosphorigen Säure, die andere der Phosphorsäure, d. h. die erstere wird durch Wasser in Salzsäure und phosphorige Säure, die letztere in Salzsäure und Phosphorsäure zersetzt.

Die der Phosphorsäure entsprechende Verbindung (Phosphorchlorid) entsteht, wenn man einen Ueberschuss von trockenem Chlorgas oder von trockenem flüssigem Brom mit Phosphor zusammenbringt. Diese Verbindungen sind fest, krystallisirbar. — Der der phosphorigen Säure entsprechende Chlorphosphor (Phosphorchlorür) wird erhalten, wenn man Phosphordämpfe durch erhitztes Chlorquecksilber (Calomel oder Sublimat) leitet, und die dampfförmige Verbindung in einer kalt gehaltenen Vorlage sich verdichten lässt: es bildet sich Chlorphosphor und metallisches Quecksilber; oder indem man trockenes Chlorgas ganz langsam in eine Phosphor enthaltende Retorte leitet, die gelinde erwärmt wird und mit einer trockenen Vorlage in Verbindung steht. Auf diese Weise kommt immer nur wenig Chlor mit überschüssigem Phosphor in Berührung, es bildet sich daher der weniger Chlor enthaltende Chlorphosphor, welcher sich, da er sogleich in die Vorlage überdestillirt, nicht in den chlorreicheren Chlorphosphor, durch Aufnahme von mehr Chlor, verwandeln kann. Diese Verbindung ist tropfbar-flüssig. — Der der phosphorigen Säure entsprechende *Bromphosphor* wird auf ähnliche Weise dargestellt, indem man entweder Phosphor in kleinen Mengen auf einmal so lange zu völlig trockenem Brom hinzufügt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, die man vom überschüssigen

Phosphor abdestillirt, oder Phosphordämpfe über erhitztes Bromquecksilber im Maximum oder Minimum des Broms leitet. — Auch diese Verbindung ist tropfbar-flüssig.

Auch mit dem *Jod* lässt sich der Phosphor leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in verschiedenen Verhältnissen verbinden. Bei der Zersetzung dieser Verbindungen durch Wasser säuert sich das Jod durch den Wasserstoff, der Phosphor durch den Sauerstoff des Wassers.

5. *Verbindungen des Phosphors mit Schwefel und Selen.*

Mit *Schwefel* lässt sich der Phosphor in allen Verhältnissen verbinden; die Verbindung erfolgt sogar unter Wasser, unter lebhafter Feuerentwicklung. Man setzt daher zu geschmolzenem Phosphor nur wenig Schwefel auf einmal zu, und wartet, bevor man weitere Mengen zusetzt, bis die Verbindung erfolgt ist. Bei der Zersetzung, die dieses Gemisch durch Wasser, besonders in der Hitze, oder unter Einwirkung des Lichts erleidet, säuert sich der Schwefel durch den Wasserstoff, der Phosphor durch den Sauerstoff des Wassers.

Auch mit *Selen* lässt sich der Phosphor in allen Verhältnissen zusammenschmelzen.

Darstellung des Arseniks und seiner Verbindungen mit den bisher betrachteten Elementen.

1. *Arsenik.* Das Arsenik findet sich in der Natur theils rein (gediegen), theils in Verbindung mit Schwefel und mit Metallen. Der Arsenikkies z. B. ist eine Verbindung von Schwefelarsenik und Schwefeleisen; wird er in Retorten geglüht, so sublimirt sich zuerst Schwefelarsenik, nachher metallisches Arsenik. — Man erhält auch metallisches Arsenik, wenn man ein Gemenge von arseniger Säure (weissem Arsenik) und Kohle oder schwarzem Fluss (einem Gemeng von Kohle und kohlensaurem Kali) in einer Retorte erhitzt; der

weisse Arsenik wird durch die Kohle unter Bildung von kohlensaurem Gas reducirt, und setzt sich im Hals der Retorte an. — Das Arsenik ist lichtbleigrau, von blättrigem Gefüge, krystallisirt, *aber nicht, wie der ihm so analoge Phosphor, im regulären System*; sein specif. Gew. ist =5.9, es ist sehr spröde. Verdampft bei 180° ohne vorher zu schmelzen, unter Entwicklung eines eigenthümlichen Knoblauchgeruchs; wird jedoch der äussere Druck verstärkt, so schmilzt es vor dem Verdampfen.

2. *Verbindungen des Arseniks mit Sauerstoff.*

Das Arsenik bildet mit dem *Sauerstoff* zwei Verbindungen saurer Natur, die arsenige Säure und Arseniksäure, welche, wie wir später sehen werden, der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure in Absicht auf Zusammensetzung und in andern Beziehungen höchst analog sind. — Ausserdem dürfte noch ein Suboxyd des Arseniks anzunehmen seyn.

Die *arsenige Säure* (weisser Arsenik) wird immer durch Erhitzen des metallischen Arseniks an der Luft dargestellt, wie oben (S. 53.) schon gezeigt wurde; es wird übrigens hiezu kein reines metallisches Arsenik, sondern Verbindungen desselben mit andern Metallen, namentlich mit Kobalt, Eisen u. s. f. angewendet; überhaupt wird der weisse Arsenik nur als Nebenproduct gewonnen. Auch erhält man die arsenige Säure durch Zersetzung des Chlorarseniks mittelst Wasser. Es ist ein fester, weisser, leicht verflüchtigbarer Körper, der sich in kaltem Wasser schwierig löst und höchst giftig ist. *Arseniksäure* wird in isolirtem Zustand mittelst Chlor erhalten, das man in Wasser leitet, in welchem arsenige Säure vertheilt ist: es bildet sich, durch Zersetzung des Wassers, Salzsäure und Arseniksäure. Gewöhnlich stellt man diese Säure dar, indem man arsenige Säure mit einer Mischung von Salpetersäure mit etwas Salzsäure kocht; ich werde später die Theorie dieses Processes erklären. — Die Arseniksäure ist eine feste, bei schwacher Glühhitze

nicht verdampfbare, bei mässig starker Glühhitze aber in Sauerstoffgas und arsenige Säure sich zersetzende, im Wasser leicht lösliche, höchst giftige Substanz. — Als *Suboxyd* des *Arseniks* betrachtet man die schwarze Rinde, mit welcher sich das meiste metallische Arsenik beim Aussetzen an die Luft überzieht.

3. *Verbindungen des Arseniks mit Wasserstoff.*

Mit dem *Wasserstoff* bildet das Arsenik eine feste und eine gasförmige Verbindung. Letztere wird erhalten, wenn man verschiedene, mit metallischem Arsenik zusammengeschmolzene oder auch blos gemengte, leicht oxydirbare Metalle, namentlich Zinn, Zink, Eisen, mit Säuren (Schwefelsäure oder Salzsäure), oder (wenn das mit dem Arsenik verbundene Metall ein durch Wasser sehr leicht oxydirbares Metall, wie Kalium oder Natrium, ist) mit blossem Wasser zusammenbringt. Das Wasser wird zersetzt, sein Sauerstoff oxydirt das mit dem Arsenik verbundene oder gemengte Metall zu Salzbasis, die sich mit der zugesetzten Säure verbindet, während das Arsenik mit dem Wasserstoff des Wassers in Verbindung tritt. Man erhält diese Verbindung sogar, wenn man arsenige Säure oder Arseniksäure mit Schwefelsäure oder Salzsäure gemischt (bei Anwendung der stärkeren Arseniksäure ist nicht einmal Zusatz einer andern Säure nothwendig) auf solche Metalle (Zink, Eisen, Zinn) einwirken lässt. — Das so erhaltene Arsenikwasserstoffgas ist häufig mit Wasserstoffgas gemengt, wenn nemlich eine Verbindung einer zu geringen Menge von Arsenik mit einem der andern Metalle zu seiner Darstellung angewendet wird, und dieses ist in noch höherem Grad der Fall, wenn das Arsenik in keiner chemischen Verbindung mit dem andern Metall sich befindet, sondern mit demselben blos gemengt ist. Ein aus gleichen Theilen Zink und Arsenik zusammengeschmolzenes Metallgemisch soll mit verdünnter Schwefelsäure reines Arsenikwasserstoffgas entwickeln.

Das Arsenikwasserstoffgas ist ein farbloses, widerlich riechendes Gas, dessen Einathmung selbst in sehr geringen Mengen höchst gefährlich, in grösseren schnell tödlich ist.

Die feste Verbindung des Wasserstoffs mit dem Arsenik, *Wasserstoffarsenik*, bildet sich bei der Zersetzung von Arsenikkalium durch Wasser, neben Arsenikwasserstoffgas. — Braunes Pulver, das beim Erhitzen Arsenikwasserstoffgas entwickelt. — Der Phosphor bildet übrigens unter gewissen Umständen eine ähnliche feste Verbindung mit dem Wasserstoff.

4. *Verbindungen des Arseniks mit Chlor, Brom, Jod, Fluor.*

Mit *Chlor*, *Brom*, *Jod*, *Fluor* bildet das Arsenik Verbindungen, welche der arsenigen Säure entsprechen, d. h. durch Wasser in Wasserstoffsäure und arsenige Säure zersetzt werden; Verbindungen, die der Arseniksäure proportional wären, sind nicht bekannt. Alle diese Verbindungen, mit Ausnahme der Fluorverbindung, lassen sich direct, durch unmittelbare Verbindung dieser Körper mit dem Arsenik darstellen; die Fluorverbindung wird durch Erhitzen von Fluorcalcium (Flussspath) mit arseniger Säure und Vitriolöl in einer bleiernen Retorte erhalten, wobei das Calcium durch den Sauerstoff der arsenigen Säure zu Kalk oxydirt wird, der sich mit der Schwefelsäure verbindet, indess das Arsenikmetall mit dem Fluor des Fluorcalciums in Verbindung tritt und in dieser Verbindung überdestillirt. — Auf ähnliche Weise lässt sich das Chlorarsenik darstellen, indem man Kochsalz (Chlornatrium), arsenige Säure und Vitriolöl miteinander destillirt. Es lassen sich ferner diese Verbindungen zum Theil auch auf die Weise darstellen, dass man das Arsenik auf die Verbindungen anderer schwerer Metalle, namentlich Quecksilber, mit Chlor u. s. f., bei erhöhter Temperatur einwirken lässt. — Das Chlorarsenik und Fluorarsenik sind farblose, leicht verdampfbare Flüssigkeiten, die auch in sehr starker Kälte flüssig bleiben; das Brom- und Jod-Arsenik sind bei der gewöhn-

lichen Temperatur fest, schmelzen aber und verdampfen leicht.

5. *Verbindungen des Arseniks mit Schwefel, Selen und Phosphor.*

Mit dem *Schwefel* bildet das Arsenik mehrere Verbindungen, die, wie wir später sehen werden, in vielen Beziehungen interessant sind. Von diesen Verbindungen führe ich nur die drei wichtigsten an, die wir vorderhand durch ihre Farbe bezeichnen können. 1) ***Rothes Schwefelarsenik*** enthält die geringste Menge von Schwefel, die grösste von Arsenik. 2) *Orangegelbes Schwefelarsenik* enthält mehr Schwefel. 3) *Citrongelbes Schwefelarsenik* enthält noch mehr Schwefel. Zu bemerken ist übrigens, dass die Farbe der beiden zuletzt genannten Verbindungen oft kaum zu unterscheiden ist; doch ist n. 3. reiner gelb, ohne alle Beimischung von Roth. Die beiden ersten Verbindungen führen mehrere Trivialnamen: die erste wird ***Realgar, Sandarach,*** die zweite ***Rauschgelb, Auripigment, Operment*** genannt; die dritte, von welcher keine technische Anwendung gemacht wird, hat keine solche Namen. Das Operment entspricht der arsenigen Säure, d. h. es ist so zusammengesetzt, dass wenn durch Wasserzersetzung der Schwefel in Schwefelwasserstoffgas sich verwandelte, das Arsenik durch den Sauerstoff des Wassers zu arseniger Säure oxydirt werden würde. Die dritte Verbindung entspricht der Arseniksäure; dem Realgar aber entspricht keine bekannte Sauerstoffverbindung des Arseniks. Die erste und zweite Verbindung kommt in der Natur vor, die dritte nicht; die zweite entsteht durch gegenseitige Zersetzung des Schwefelwasserstoffs und der in einer Flüssigkeit aufgelöst enthaltenen arsenigen Säure, welche Zersetzung durch die Gegenwart einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure, sehr befördert wird, oder indem man Realgar mit Schwefel zusammenschmilzt. Die dritte der Arseniksäure entsprechende Verbindung entsteht auf gleiche Weise

durch gegenseitige Zersetzung des Schwefelwasserstoffs und der Arseniksäure. Das Realgar bildet sich beim Zusammenschmelzen von Operment mit Arsenik, und beim Erhitzen von zwei in der Natur vorkommenden Verbindungen des Eisens mit Schwefel und Arsenik, dem Schwefelkies und Arsenikkies. — Alle drei Verbindungen sind fest, leicht schmelzbar, bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung verdampfbar, verbrennen, an der Luft erhitzt, zu schwefliger und arseniger Säure. Diese drei Verbindungen des Arseniks mit Schwefel lösen sich sämmtlich in wässrigem Ammoniak (Salmiakgeist) auf; die der Arseniksäure proportionale (citrongelbe) Verbindung löst sich nur in concentrirtem wässrigem Ammoniak vollständig auf; bei Anwendung von verdünnterem Salmiakgeist bleibt Schwefel ungelöst.

Auch mit *Selen* und *Phosphor* lässt sich das Arsenik durch Zusammenschmelzen verbinden.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit andern Elementen.

Der Kohlenstoff zeigt sich in der Beziehung dem Phosphor und Arsenik analog, dass auch er nur mit Sauerstoff Säuren bildet, mit Wasserstoff dagegen Verbindungen, die nicht saurer Natur sind, und die man im Allgemeinen eher, gerade wie die Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff, basisch nennen könnte. Der Kohlenstoff geht mit einer weit geringeren Anzahl von Elementen Verbindungen ein, als die bisher betrachteten Körper; er verbindet sich zwar noch mit vielen nicht-metallischen Elementen, dagegen ist er im Allgemeinen sehr wenig geneigt, mit Metallen Verbindungen einzugehen. — Der Kohlenstoff ist beinahe ausschliessend nur in dem organischen Reiche einheimisch, und es ist sehr merkwürdig, dass mehrere seiner binären Verbindungen theils mit Sauerstoff, theils mit Wasserstoff, den organischen (ternären) Verbindungen, deren Natur ich später beleuchten werde, sehr ähnlich sind, ja dass manche seiner binären Verbindungen blos durch den organischen Process gebildet werden können.

Der Kohlenstoff bildet mit *Sauerstoff* drei Säuren, die Kohlensäure, Oxalsäure und Honigsteinsäure, und ein Suboxyd, das Kohlenoxydgas, welches übrigens, wie schon oben bemerkt wurde, mehr Sauerstoff enthält, als die Honigsteinsäure. Zwei von diesen Säuren, die Oxalsäure und die Honigsteinsäure, sind den vegetabilischen Säuren so ähnlich und hängen schon durch ihre Entstehungsweise so nahe mit der organischen Natur zusammen, dass man sie bis auf die neueste Zeit mit den organischen Säuren zusammengeworfen hat. Wahrscheinlich gehört auch die sogenannte Krokonsäure hieher, die eine blos binäre Verbindung, und zwar von Kohle und Sauerstoff, zu seyn scheint, und es ist zu erwar-

ten, dass man bald noch mehrere Verbindungen von Kohle und Sauerstoff entdecken wird.

Mit dem *Wasserstoff* bildet die Kohle eine Unzahl von Verbindungen, die theils gasförmig, theils tropfbar-flüssig oder fest sind. Ich führe sie hier nicht alle an, sondern bemerke blos, dass einige derselben gebildet im Pflanzenreich vorkommen und alle Charaktere organischer Verbindungen, die einfachere Zusammensetzung ausgenommen, besitzen. So sind das Terpenthinöl, das Citronenöl, die feste Substanz aus dem Rosenöl, blos binäre Verbindungen von Kohle und Wasserstoff, konnten aber bis jetzt durch Kunst nicht dargestellt werden.

So wie dem Phosphorwasserstoffgas basische Eigenschaften beigelegt werden können, insofern es mit der Jodwasserstoffsäure eine krystallinische Verbindung bildet, so kann man dasselbe von einigen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff behaupten, die, wie namentlich das Terpenthin- und Citronen-Oel mit salzsaurem Gas neutrale krystallisirte Verbindungen bilden. Auf gleiche Weise bildet das ölerzeugende Gas (Kohlenwasserstoffgas) mit salzsaurem Gas eine neutrale Verbindung, den Salzäther.

Mit *Schwefel* bildet die Kohle eine tropfbar-flüssige, sehr flüchtige Verbindung, die durch Wasser nicht zersetzt wird, den Schwefelkohlenstoff.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit *Chlor*, *Brom*, *Jod* lassen sich direct nicht darstellen; man muss, um sie zu erhalten, die Kohle in irgend einer flüssigen Form diesen Körpern darbieten.

Von der Verbindung der Kohle mit *Stickstoff* werde ich später sprechen.

Die Verbindungen der Kohle mit Metallen sind wenig zahlreich und bieten im Allgemeinen wenig Interesse dar; höchst merkwürdig sind jedoch die Verbindungen der Kohle mit *Eisen*. Das Eisen wird durch seine Verbindung mit Kohle zu Gusseisen und Stahl in seinen physischen Eigen-

schaften, Schmelzbarkeit, Dehnbarkeit, Härte, auf eine sehr auffallende Weise verändert, und es wird dazu nur eine geringe Menge von Kohle erfordert. Ueberhaupt nehmen die Metalle beim Zusammenschmelzen mit Kohle nur wenig von diesem Element auf; viele erleiden dabei keine merkbare Veränderung in ihren Eigenschaften; wenn jedoch eine solche statt findet, so besteht sie darinn, dass das Metall an Geschmeidigkeit verliert. — Auf Umwegen scheinen sich jedoch mehrere Metalle mit grösseren Mengen von Kohle verbinden zu lassen; diese Verbindungen bieten jedoch kein besonderes Interesse dar.

Darstellung des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen mit den bisher betrachteten Elementen.

1. *Darstellung des Kohlenstoffs.* Der Kohlenstoff findet sich rein im Diamant und in manchem Graphit, der nicht, wie man früher geglaubt hatte, Eisen als wesentlichen Bestandtheil enthält, sondern nur häufig mit etwas Eisenoxyd (nicht mit metallischem Eisen) gemengt ist, welches durch Salzsäure (wobei kein Wasserstoffgas sich entwickelt) entfernt werden kann. Der Kohlenstoff ist ferner ein Bestandtheil aller organischer Verbindungen, und wird aus diesen immer dargestellt. Aus stickstofffreien Verbindungen, die entweder ohne Zersetzung sich verflüchtigen lassen, oder beim Verbrennen keine Asche hinterlassen, lässt sich ziemlich reiner Kohlenstoff erhalten. Wenn man z. B. Alkoholdämpfe durch eine glühende Porzellanröhre leitet, oder wenn man sehr reinen Zucker in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt, so erhält man ziemlich reinen Kohlenstoff, der sich im ersten Fall in der Röhre absetzt, im zweiten in der Retorte zurückbleibt. Ein so dargestellter Kohlenstoff enthält nur etwas Wasserstoff, bildet daher beim Brennen in trockenem Sauerstoffgas etwas Wasser; erhitzt man aber denselben in einer Röhre bis zum Glühen und leitet Chlorgas hindurch, so verbindet sich dieses mit dem Wasserstoff zu salzsaurem Gas, und der Koh-

lenstoff scheint auf diese Weise vollkommen rein erhalten werden zu können und chemisch dieselbe Substanz zu seyn, wie der Diamant; d. h. er würde, wie der Diamant, bei seinem Verbrennen keine Asche hinterlassen und nichts als kohlensaures Gas liefern. Der *Kienruss* ist ebenfalls eine ziemlich reine Kohle. Man erhält ihn aus harzigen Substanzen, die man anzündet, und bei deren Verbrennung man wenig Luft zutreten lässt; so wird blos der leichter brennbare Wasserstoff und keine, oder nur wenig Kohle der harzigen Substanz durch den Sauerstoff der Luft verbrannt, die ausgeschiedene Kohle aber durch den Luftstrom mechanisch fortgeführt und in ein inwendig mit Fellen beschlagenes Häuschen geleitet, an welchen sie sich absetzt und von denen sie abgeschüttelt werden kann. — Der Kienruss enthält noch einige nicht ganz verkohlte Producte der Zersetzung; glüht man denselben in einem verschlossenen Gefäss, so werden diese theils verflüchtigt, theils verkohlt, und er stellt dann eine ziemlich reine Kohle dar, die jedoch beim Verbrennen ein wenig Asche zurücklässt.

Die gewöhnliche Kohle wird aus dem Holz dargestellt. Entweder wird das Holz in grossen Retorten von Gusseisen der trockenen Destillation unterworfen, wobei ein grosser Theil der Kohle des Holzes in der Retorte zurückbleibt, oder in einem halbverschlossenen Apparat verkohlt, wie dieses bei dem gewöhnlichen Verkohlen des Holzes in stehenden Meilern geschieht. — Durch diese Methode erhält man sogar, wenn die Operation gut geleitet wird, mehr Kohle, als wenn das Holz in Retorten destillirt wird, weil in dem letzteren Fall eine bedeutende Menge von Kohle mit dem Wasserstoff des Holzes sich verbindet, und als Kohlenwasserstoffgas entweicht, während bei der Verkohlung in Meilern, wobei der Luft einiger Zutritt gestattet werden muss, der Wasserstoff des Holzes durch den Sauerstoff der Luft, mit welchem er sich zu Wasser verbindet, entfernt wird.

Die Steinkohlen enthalten ebenfalls verflüchtigbare Theile

und

und werden, wie das Holz, bisweilen verkohlt. Die verkohlten Steinkohlen werden *Cokes* genannt.

2.. *Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff.*

Die *Kohlensäure*, welche unter den gewöhnlichen Umständen gasförmig ist, enthält die grösste Menge von Sauerstoff, mit welcher sich der Kohlenstoff zu verbinden vermag. Diese Säure findet sich in der Luft in freiem Zustand, sie bildet sich beim Verbrennen der Kohle in der Luft, bei der Gährung, beim Athmen u. s. f., sie findet sich aber in sehr grosser Menge in der Natur in Verbindung mit verschiedenen Salzbasen, namentlich mit Kalk, und wird gewöhnlich aus dieser letzteren Verbindung durch Zusatz einer andern wässrigen Säure, Schwefelsäure, Salzsäure u. s. f., welche sich mit dem Kalk zu einem Salz verbindet, entwickelt. Da das kohlensaure Gas vom Wasser, zumal vom warmen, in nicht bedeutender Menge verschluckt wird, so kann es über Wasser aufgefangen werden. — Es ist ein farbloses, nicht brennbares, das Verbrennen anderer Körper nicht unterhaltendes Gas, von schwachem, stechendem Geruch, röthet schwach Lacmustinctur, die Röthung verschwindet aber an der Luft; wirkt rein eingeathmet höchst tödlich; specif. Gew. = 1.524. — Wegen dieses bedeutenden spec. Gewichts lässt sich das kohlensaure Gas aus einem damit gefüllten Gefäss in ein anderes darunter stehendes giessen; nach einiger Zeit jedoch vermischen sich die Gase gleichförmig (vergl. S. 39. 40.) — Durch einen Druck von 40 Atmosphären lässt sich das kohlensaure Gas zu einer leichtflüssigen, farblosen Flüssigkeit zusammendrücken. — Der Sauerstoff ist in der Kohlensäure durch eine sehr grosse Affinität mit der Kohle verbunden; daher entziehen ihr nur Kalium und Natrium, die eine noch grössere Affinität zum Sauerstoff haben, in der Hitze, unter Ausscheidung von Kohle, allen Sauerstoff, und es bildet sich kohlensaures Alkali; eben so entzieht Phosphor der an eine Basis (Kalk) gebundenen Kohlensäure,

unter Abscheidung der Kohle, bei erhöhter Temperatur allen Sauerstoff, wenn man in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre Phosphor, und über denselben kohlensauren Kalk legt, und nun die Dämpfe des Phosphors durch den erhitzten kohlensauren Kalk leitet, wobei phosphorsaurer Kalk gebildet wird und Kohle sich ausscheidet. Andere, übrigens ebenfalls ausgezeichnet brennbare Körper, wie Kohle selbst, Eisen, Zink, entziehen der Kohlensäure in der Glühhitze nur die Hälfte des Sauerstoffs, und es wird Kohlenoxydgas gebildet. — 1 Maass Wasser verschluckt bei der gewöhnlichen Temperatur und Druck etwas mehr als 1 Maass kohlensaures Gas; bei jedem andern Druck nimmt es ebenfalls 1 Maass kohlensaures Gas auf; da nun das Volumen des kohlensauren Gases, (wie dieses übrigens bei allen vom Wasser nicht in grosser Menge verschluckbaren Gasarten der Fall ist) bei zweimal so starkem Druck nur den halben, bei dreimal so starkem Druck nur den dritten Theil des Raumes einnimmt, so muss 1 Maass Wasser bei zweifachem Druck, *dem Gewicht nach* doppelt so viel, bei dreifachem Druck dreimal so viel kohlensaures Gas verschlukken. Ein mit Kohlensäure gesättigtes Wasser zeigt ein specif. Gewicht von 1.0015, schmeckt angenehm stechend und schwach säuerlich, röthet Lacmuspapier, und verliert die Kohlensäure durch Erhitzen und unter dem Recipienten der Luftpumpe schnell, langsamer beim Aussetzen an die Luft. Mineralquellen, welche eine grosse Menge kohlensaures Gas enthalten, nennt man *Sauerwasser*; ist in der freien Kohlensäure eine bedeutendere Menge von kohlensaurem Eisenoxydul gelöst, so führen sie den Namen *Stahlwasser*. — Die Kohlensäure ist, da sie eine grosse Neigung hat, Gasform anzunehmen, eine sehr schwache Säure und wird aus ihren Verbindungen durch fast alle übrige Säuren ausgetrieben.

Die *Oxalsäure* (Sauerkleesäure) ist nach der Kohlen-

säure die sauerstoffreichste Verbindung des Kohlenstoffs. Sie ist im Pflanzenreich sehr verbreitet, und findet sich dort hauptsächlich mit Kali (zu einem sauren Salz, Sauerkleesalz) und mit Kalk verbunden. Man stellt sie häufig aus dem Sauerkleesalz dar, indem man die Säure zuerst an eine Basis bindet (Bleioxyd, Baryt), mit welcher sie ein unauflösliches Salz bildet, und dieses hierauf durch eine stärkere Säure (Schwefelsäure), welche mit dieser Basis eine in Wasser und Säuren unauflösliches Salz bildet, zersetzt. Man stellt sie auch häufig aus organischen (aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden) Verbindungen, namentlich aus Zucker dar, die man mit verdünnter Salpetersäure, welche einen Theil ihres Sauerstoffs gerne an brennbare Körper abtritt, so lange erhitzt, bis aller Wasserstoff der organischen Verbindung mit einem Theil Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser sich verbunden hat. Hiebei verbindet sich auch ein Theil Kohle der organischen Verbindung mit dem Sauerstoff der Salpetersäure zu Kohlensäure, und wenn man, nachdem aller Wasserstoff der organischen Verbindung in Wasser sich verwandelt hat, die Salpetersäure noch länger einwirken lassen würde, so würde der Sauerstoff der Salpetersäure mit der schon gebildeten Oxalsäure zu Kohlensäure sich verbinden, und die Oxalsäure, welche sich blos durch einen grösseren Kohlenstoffgehalt von der Kohlensäure unterscheidet, zuletzt ganz in Kohlensäure verwandelt werden. — Die Salpetersäure, welche aus Stickstoff und Sauerstoff besteht, tritt bei diesem Process nur einen Theil ihres Sauerstoffs an die brennbaren Bestandtheile der organischen Verbindung ab, und wird dadurch in eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs, in ein Suboxyd (Stickoxyd) verwandelt, welches gasförmig entweicht. — Die Oxalsäure ist eine feste, krystallisirbare Säure, welche für sich ohne Wasser nicht bestehen kann, und daher, sobald sie unter Umstände versetzt wird, wodurch ihr das Wasser entzogen wird, wenn sie z. B. mit Vitriolöl mässig erwärmt wird, das eine grosse Neigung hat, sich mit Was-

ser zu verbinden, sich in kohlensaures Gas und Kohlenoxydgas zersetzt. — In Verbindung mit Salzbasen, welche an der Stelle des Wassers sich mit der Oxalsäure verbinden, kann diese Säure allerdings ohne Wasser bestehen.

Die krystallisirte Oxalsäure enthält zwei verschiedene Wassermengen; lässt man sie an trockener, warmer Luft liegen, so verliert sie die erste Portion, welche das Krystallwasser ist, und zerfällt zu einem weissen Pulver, welches das Hydrat der Oxalsäure ist. Dieses Hydratwasser kann ihr, wenn die Säure nicht selbst zersetzt werden soll, nur durch eine stärkere Basis entzogen werden, welche sich mit der wasserfreien, für sich nicht darstellbaren Oxalsäure verbindet. Wenn man daher eine abgewogene Menge Oxalsäurehydrat mit einer gleichfalls abgewogenen Menge von Bleioxyd zusammenbringt, und etwas Wasser zusetzt, um die Verbindung der Säure mit dem Bleioxyd zu befördern, hierauf zur Trockenheit abdampft, so wiegt das trockene oxalsaure Bleioxyd weniger, als die Summe der Gewichte des Oxalsäurehydrats und des Bleioxyds betrug, und zwar um so viel weniger, als das Gewicht des Hydratwassers der Säure beträgt. — Die krystallisirte Oxalsäure löst sich in 8 Th. kaltem Wasser auf; enthält sie Salpetersäure, so ist sie viel leichter löslich.

Zu den Salzbasen hat sie eine grosse Verwandtschaft, zu dem Kalk sogar eine grössere als die Schwefelsäure, wenigstens wird der im Wasser gelöste schwefelsaure Kalk durch Oxalsäure getrübt, indem oxalsaurer Kalk niederfällt. Mit einigen Basen bildet sie im Wasser und selbst in überschüssiger Säure unauflösliche Verbindungen, so mit Zirkonerde, Nickeloxyd, Kobaltoxyd u. s. f.; solche Basen lassen sich daher auf diese Weise von andern trennen, die, wie die Eisenoxyde, mit Oxalsäure auflösliche Verbindungen bilden. Einige Metalloxyde, wie Nickeloxyd, Kobaltoxyd lassen sich dadurch reduciren, dass man sie mit Oxalsäure verbindet, und das Salz bei abgehaltener Luft glüht; die Oxalsäure verbindet sich mit

dem Sauerstoff des Oxyds zu Kohlensäure, welche entweicht, und das Metall bleibt zurück. — Die Oxalsäure ist um so mehr den unorganischen Verbindungen beizuzählen, als ihre Bildung eine organische Verbindung nicht nothwendig voraussetzt. So entsteht sie (in Verbindung mit Kali beim Glühen von kohlensaurem Kali mit Kohle, bei der gegenseitigen Zersetzung von Cyan und wässrigem Ammoniak.

Das *Kohlenoxydgas* entsteht bei der Zersetzung der Oxalsäure durch Vitriolöl, und kann von dem zugleich dabei gebildeten kohlensauren Gas durch Schütteln mit einer in Wasser gelösten Salzbasis, welche sich mit dieser Säure verbindet, (Kali, Kalk) getrennt werden. Das Kohlenoxydgas bildet sich ferner, theils wenn auf Kohlensäure, sie mag nun frei oder an Basen gebunden seyn, brennbare Elemente in der Hitze einwirken, die zwar eine sehr grosse (wie Kohle, Wasserstoffgas, Eisen, Zink), doch nicht die grösste Affinität (wie Kalium, Natrium) zu dem Sauerstoff in dieser Temperatur haben; — es bildet sich daher, wenn durch einen mit glühenden Kohlen gefüllten Ofen nur wenig Luft durchströmt, weil das anfangs erzeugte kohlensaure Gas durch die überschüssige Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt wird; — theils bildet sich Kohlenoxydgas, wenn man Kohle auf solche Oxyde in der Hitze einwirken lässt, die den Sauerstoff mit einer gewissen Kraft zurückhalten, (Eisenoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Phosphorsäure u. s. f.; Wasser, welches in Dämpfen durch glühende Kohle geleitet wird, gibt ein Gemeng von Kohlenoxydgas und von Wasserstoffgas) während Oxyde, die schon bei wenig erhöhter Temperatur Sauerstoff abgeben, wie Quecksilberoxyd, Mangansuperoxyd, die Kohle in Kohlensäure verwandeln. — Man stellt das Kohlenoxydgas gewöhnlich aus kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Baryt dar, die man mit gut ausgeglühter Kohle glüht; — bei Anwendung von kohlensaurem Kalk ist das Gas mit kohlensaurem Gas verunreinigt, weil der kohlensaure Kalk schon durch blosse Hitze seine Kohlensäure verliert, was bei dem kohlensauren

Baryt nicht der Fall ist. — Es ist klar, dass hiebei reiner Kalk oder Baryt als Rückstand bleibt. Am reinsten erhält man das Kohlenoxydgas aus einer organischen Säure, der Ameisensäure (die theils gebildet in den Ameisen vorkommt, theils durch Zersetzung verschiedener organischer Verbindungen künstlich dargestellt werden kann), oder aus ameisensauren Salzen, die man mit Vitriolöl erwärmt, wobei ein Theil des Vitriolöls mit der Basis des Salzes sich verbindet und die Ameisensäure austreibt, welche dann durch einen andern Theil Vitriolöl zersetzt wird. Die Ameisensäure enthält nemlich die Kohle, den Sauerstoff und Wasserstoff in solchen Verhältnissen, dass man sie betrachten kann als bestehend aus Kohlenoxydgas und Wasser; kommt sie daher mit einem Körper in Berührung, der, wie das Vitriolöl, eine grosse Affinität zum Wasser hat, so bildet ihr Wasserstoff mit der erforderlichen Sauerstoffmenge wirklich Wasser, welches mit dem Vitriolöl sich verbindet, und Kohlenoxydgas entweicht. — Das Kohlenoxydgas ist ein farbloses Gas, von sehr schwachem Geruch; specif. Gew. $= 0.9706$; es verbindet sich, als ein Suboxyd, weder mit Säuren noch mit Salzbasen; verbrennt, an der Luft erhitzt, mit blauer Flamme zu kohlensaurem Gas, wobei 1 Maass Kohlenoxydgas mit $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas 1 M. kohlensaures Gas erzeugt. — In kleineren Mengen eingeathmet erregt es Schwindel, Ohnmacht; in grösseren Mengen eingeathmet, tödtet es. — Daher ist es so gefährlich, durch Kohlenbecken, zumal in kleinen Zimmern sich zu wärmen, und es sind bei uns Fälle dieser Art bekannt, welche tödlich ausfielen. — Von ganz anderer Natur aber ist der Stoff, welcher sich beim langsamen Brennen der noch nicht vollkommen verkohlten Brennmaterialien, wie Holz, Torf u. s. f., erzeugt, wenn man nemlich, bevor die Verkohlung sich vollendet hat, die Klappe des Ofens, der vom Zimmer aus geheitzt wird, verschliesst. Das Einathmen einer Luft, welcher sich dieser Stoff beimengt, dessen Natur noch gänzlich unbekannt ist, der sich übrigens durch einen starken Geruch auszeichnet, ist noch weit

gefährlicher, als das Einathmen einer mit etwas Kohlenoxydgas gemengten Luft, und hat schon sehr häufig den Tod zur Folge gehabt.

Das Kohlenoxydgas verbindet sich mit *Chlor* zu einem sauren Gas, dem *Chlorkohlenoxydgas.* Diese Verbindung kann weder durch Rothglühhitze, noch durch den elektrischen Funken, den man durch das Gasgemenge schlagen lässt, sondern nur allein durch die Einwirkung des Lichts hervorgebracht werden, sie hat daher auch den (allerdings unpassenden) Namen *Phosgengas* (durch Licht erzeugt) erhalten. Gleiche Maasse Chlorgas und Kohlenoxydgas werden, vollkommen getrocknet, in einem zuvor luftleer gemachten Gefässe gemengt, hierauf das Gasgemenge der Einwirkung des Tageslichts oder des Sonnenlichts ausgesetzt; im ersten Fall geht die Verbindung langsam, im zweiten rasch, in weniger als $\frac{1}{4}$ Stunde, vor sich. 1 Maass Kohlenoxydgas bildet mit 1 Maass Chlorgas, 1 Maass Chlorkohlenoxydgas. — Dieses Gas ist farblos, von erstickendem Geruch, reitzt zu Thränen, röthet Lacmuspapier stark, löscht brennende Körper aus, raucht an der Luft nicht. Specif. Gew. = 3. 42. Mit Sauerstoffgas oder mit Wasserstoffgas gemengt, lässt es sich durch den elektrischen Funken nicht verpuffen; wird es aber mit $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas und zugleich mit 1 Maass Wasserstoffgas gemengt, so verpufft es durch den elektrischen Funken lebhaft zu salzsaurem und kohlensaurem Gas, da auf diese Weise sowohl das Chlor als das Kohlenoxydgas Gelegenheit erhalten, eine neue Verbindung einzugehen. Dieselbe Zersetzung erleidet das Chlorkohlenoxydgas durch Wasser: es ist nemlich so zusammengesetzt, dass auf Kosten des Wassers das Chlor in Salzsäure, das Kohlenoxydgas in Kohlensäure verwandelt werden kann; daher die Nothwendigkeit, beide Gase vollkommen getrocknet zu mengen, wenn ihre Verbindung zu Chlorkohlenoxydgas erfolgen soll. Kein nicht-metallisches brennbares Element, nament-

lich weder Schwefel noch Phosphor, zersetzt das Chlorkohlenoxydgas: es wird aber sowohl durch Metalle als durch Metalloxyde zersetzt; erstere bilden Chlormetall und setzen das Kohlenoxydgas in Freiheit, letztere Chlormetall und kohlensaures Gas; Kalium bildet Chlorkalium, Kali und Kohle, so dass alles Gas verschwindet. Ganz wasserfreier Alkohol verschluckt bei der gewöhnlichen Temperatur sein 12 faches Volumen Chlorkohlenoxydgas, ohne dasselbe zu zersetzen. — Mit 4 Maassen Ammoniakgas verbindet sich 1 Maass Chlorkohlenoxydgas zu einem festen, weissen, flüchtigen, an der Luft zerfliessenden, neutralen Salz, welches durch stärkere Säuren, unter Bildung von salzsaurem und kohlensaurem Gas, zersetzt wird.

Das Suboxyd der Kohle (Kohlenoxydgas) erhält somit die Eigenschaften einer Säure sowohl durch seine Verbindung mit $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas zu kohlensaurem Gas, als mit 1 Maass Chlorgas zu Chlorkohlenoxydgas. In dem Chlorkohlenoxydgas vertritt daher 1 Maass des dem Sauerstoff analogen Chlors die Stelle von $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas, gerade wie, wenn in dem salzsauren Gas, statt des einen Maasses Chlor, $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas gesetzt wird, Wasser entsteht.

Die *Honigsteinsäure* scheint das Product einer langsamen Zersetzung organischer Substanzen zu seyn. Sie findet sich in dem Honigstein, der in Braunkohlenlagern vorkommt, in Verbindung mit Alaunerde, und lässt sich aus dieser Verbindung schon durch blosses Sieden mit Wasser, wodurch die Säure gelöst wird, und die Alaunerde zurückbleibt, ausscheiden. — Es ist eine farblose, krystallisirbare Substanz, die mit Schwefelsäure oder Salpetersäure erhitzt, nicht zersetzt wird, und sich erst in der Rothglühhitze zersetzt. — Diese Säure ist durch die Art ihrer Entstehung und durch ihre Zusammensetzung merkwürdig.

3. *Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff.*

Ich habe schon erwähnt, dass mehrere Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in Form von Oelen in dem Pflanzenreich vorkommen und bis jetzt nicht künstlich dargestellt werden konnten. Bei der Zersetzung gewisser organischer Substanzen, namentlich der fetten Oele, durch mässig erhöhte Temperatur, erhält man ebenfalls verschiedene, sehr flüchtige Oele, die sich aus ihrem dampfförmigen Zustand durch einen starken Druck condensiren und durch mässige Wärme, da sie in verschiedenem Grade verdampfbar sind, von einander trennen lassen. Ueberhaupt lässt sich der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff des Wasserstoffgases direct gar nicht verbinden, denn bei der gewöhnlichen Temperatur zeigen beide Elemente keine Einwirkung auf einander (wie denn die Kohle auch zu andern Elementen bei gewöhnlicher Temperatur keine Affinität äussert), und bei höherer Temperatur kann eine Verbindung desswegen nicht erfolgen, weil alle Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff so lose sind, dass sie in starker Glühhitze in Kohle und Wasserstoffgas zersetzt werden. — Die Kohle kann sich mit dem Wasserstoff blos im status nascens des letzteren verbinden, so namentlich, wenn Kohlenstoffeisen (Gusseisen) in wässrigen Säuren gelöst wird; hier verbindet sich der Wasserstoff, *im Augenblick seines Freiwerdens aus dem Wasser*, mit dem Kohlenstoff des Gusseisens. Die organischen Verbindungen aber, in welchen der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff bereits verbunden ist, sind es hauptsächlich, aus welchen die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff dargestellt werden. Entweder sind diese organischen Verbindungen, wie schon bemerkt, selbst schon reiner Kohlenwasserstoff, oder sie enthalten, neben Kohlenstoff und Wasserstoff, hauptsächlich noch Sauerstoff, und müssen daher auf irgend eine Weise in binäre, aus Kohlenstoff

und Wasserstoff, und aus Sauerstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff bestehende Verbindungen zersetzt werden. — Ausser den bereits angedeuteten ölartigen Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, die aus der Zersetzung fetter Oele hervorgehen, sind zwei gasförmige Verbindungen dieser Elemente zu betrachten: 1) das gemeine Kohlenwasserstoffgas, 2) das ölerzeugende Gas, (Oelgas).

Das *gemeine Kohlenwasserstoffgas*, auch *schwere brennbare Luft*, *Grubengas*, *Sumpfluft*, genannt, bildet sich bei der Zersetzung organischer Substanzen durch höhere Temperatur, bei welcher keine organische (ternäre) Verbindung bestehen kann. Ich werde später auf die Producte, welche sich unter diesen Umständen bilden können, ausführlicher zurückkommen; hier mag die Bemerkung genügen, dass diese drei Elemente, welche die organische Substanz (als eine Trinität) bilden, hauptsächlich zu Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas und Wasser sich verbinden. Ist die organische Substanz durch Hitze nicht verflüchtigbar, so wird sie in einer Retorte erhitzt, und die Gasarten in mit Wasser gefüllten Flaschen aufgefangen; lässt sie sich aber unzersetzt verflüchtigen, so muss man ihre Dämpfe durch einen glühenden Raum (Porzellanröhre, kupferne Röhre) treiben, weil sie, in einer Retorte erhitzt, sich verflüchtigen würde, ohne eine Zersetzung zu erleiden. — Das so (z. B. durch Hindurchtreiben von Alkoholdämpfen durch glühende Röhren) erhaltene Gas lässt sich zwar durch Schütteln mit Kalkmilch in Wasser theils aufgelöstem, theils aufgeschlämmtem Kalk von beigemengtem kohlensaurem Gas befreien, es ist aber immer auch durch Kohlenoxydgas verunreinigt, dessen Entfernung sehr schwierig wäre. — Merkwürdig ist es, dass die Sumpfluft nie Kohlenoxydgas beigemengt enthält, sondern blos kohlensaures Gas und etwas Stickgas; von dem kohlensauren Gas lässt sie sich leicht reinigen. Man erhält die Sumpfluft, indem man den Schlamm

eines Sumpfes aufrührt, und die sich entwickelnden Gasblasen in einem mit Wasser gefüllten Trichter auffängt, der in eine mit Wasser gefüllte Flasche mündet. Die Sumpfluft ist als das reinste Kohlenwasserstoffgas zu betrachten. Das in Steinkohlengruben sich bildende brennbare Gas besteht ebenfalls dem grösseren Theil nach aus dieser Verbindung, daher der Name *Grubengas.* — Dieses Kohlenwasserstoffgas ist ein farbloses, brennbares Gas, von schwachem Geruch; 1 Maass erfordert 2 Maasse Sauerstoffgas, um vollständig zu Wasser und Kohlensäure zu verbrennen; das eine Maass Sauerstoffgas geht zur Bildung von 1 Maass kohlensaurem Gas, das andere zur Bildung von 2 Maassen Wasserdampf auf. Wasser verschluckt nur eine geringe Menge dieses Gases ($\frac{1}{27}$ seines Volumens). Ein Gemeng von Chlorgas und gemeinem Kohlenwasserstoffgas zersetzt sich bei Abwesenheit von Wasser weder im Dunkeln noch im Licht; bei Gegenwart vom Wasser erfolgt, und zwar blos im Licht, nicht im Dunkeln, eine langsame Zersetzung, indem das Chlor mit dem Wasserstoff des Kohlenwasserstoffgases und des Wassers sich zu Salzsäure verbindet, während die Kohle mit dem Sauerstoff des zersetzten Wassers entweder Kohlensäure oder Kohlenoxydgas bildet. Bei Ueberschuss von Chlor wird eine grössere Menge von Wasser zersetzt, mithin kohlensaures Gas, bei überschüssigem Kohlenwasserstoff dagegen Kohlenoxydgas gebildet. — Wenn dieses Gas in Steinkohlenbergwerken in grösserer Menge sich erzeugt, so kann es, wie schon oben (S. 26.) angeführt wurde, mit der atmosphärischen Luft, welcher es sich beimengt, eine Art Knallluft bilden, die, wenn sie angezündet wird, für die Arbeiter tödtliche Explosionen verursacht. Uebrigens ist das Einathmen dieses Gases nicht eigentlich giftig, sofern dasselbe ohne Nachtheil für die Gesundheit in bedeutender Menge der Luft beigemengt werden kann, denn die Arbeiter fühlen sich nicht merkbar unwohl, wenn sie ein solches explodirendes Gasgemenge einathmen.

Das durch Säuren aus Gusseisen entwickelte Kohlenwas-

serstoffgas gehört auch hieher; es enthält aber eine grosse Menge unverbundenes Wasserstoffgas.

Das *ölerzeugende Gas* ist eine sehr merkwürdige Verbindung der Kohle mit dem Wasserstoff. Es bildet sich ebenfalls bei der Zersetzung organischer Verbindungen, namentlich der Steinkohlen, der fetten Substanzen u. s. f., durch nicht zu hohe Temperatur; im Kleinen wird es gewöhnlich aus Alkohol dargestellt, den man mit einem Ueberschuss von Vitriolöl (1 Th. Alkohol mit 4 Th. Vitriolöl) erwärmt. Der Alkohol ist aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff in solchen Verhältnissen zusammengesetzt, dass, wenn man sich die ganze Sauerstoffmenge desselben mit der erforderlichen Menge von Wasserstoff zu Wasser verbunden denkt, der noch übrige Wasserstoff mit der ganzen Kohlenstoffmenge des Alkohols ölerzeugendes Gas bildet; kurz: man kann den Alkohol betrachten als bestehend aus ölerzeugendem Gas und Wasser. Kommt daher der Alkohol mit Vitriolöl in Berührung, das eine so grosse Begierde hat, sich mit Wasser zu verbinden, so zersetzt er sich in Wasser, welches von der Schwefelsäure aufgenommen wird und in sich entwicklendes ölerzeugendes Gas. — Dieses ist ein farbloses, brennbares Gas von starkem Geruch, und enthält, bei gleicher Menge von Wasserstoff, doppelt so viel Kohle, als das gemeine Kohlenwasserstoffgas. Specif. Gew. = 0.985. Sein ausgezeichnetster Charakter ist der, dass es mit Chlorgas, *im Dunklen wie im Hellen*, zu einem farblosen, oder, bei Ueberschuss von Chlorgas, grünlichgelb gefärbten, im Wasser zu Boden sinkenden Oel, von 1.22 specif. Gew. sich verbindet, das aus Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Man erhält diesen ölartigen Körper am bequemsten, wenn man in eine grosse, mit ölbildendem Gas gefüllte Flasche, deren Mündung in Wasser taucht, Chlorgas leitet, und unter die Mündung der Flasche eine kleine Porzellanschaale stellt, in welcher sich das Oel sammelt; 1 Maass

Chlorgas verdichtet sich dabei mit 1 Maass Oelgas. Das ölerzeugende Gas brennt mit einer weit helleren Flamme, als gemeines Kohlenwasserstoffgas, weil sich dabei ein Theil Kohle ausscheidet, der als fester Körper in dem brennenden Gas glüht; es ist daher zur Beleuchtung vorzüglich geeignet (vergl. S. 23.). 1 Maass Oelgas verzehrt beim vollkommenen Verbrennen 3 Maasse Sauerstoffgas, wovon 2 zur Bildung von 2 Maassen kohlensaurem Gas, das dritte zur Bildung von 2 Maassen Wasserdampf aufgehen; diese Verbrennung ist von einer sehr heftigen Verpuffung begleitet. Wasser verschluckt dieses Gas in grösserer Menge, als das gemeine Kohlenwasserstoffgas (ungefähr $\frac{1}{6}$ seines eigenen Volumens).

Wenn bei der Zersetzung einer organischen Verbindung durch erhöhte Temperatur, gemeines Kohlenwasserstoffgas und ölerzeugendes Gas zugleich gebildet werden, so lässt sich letzteres leicht durch Chlorgas, welches man *im Dunklen* auf das Gasgemenge einwirken lässt, entfernen und seinem Volumen nach bestimmen; das überschüssige Chlor wird durch Kalkmilch weggenommen.

3. *Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor, Brom, Jod.*

Lange hatte man sich vergebens bemüht, eine Verbindung des Kohlenstoffs mit dem *Chlor* hervorzubringen; bei der gewöhnlichen Temperatur zeigt die Kohle auf das Chlor, wie auf alle übrigen Elemente, nicht die geringste Einwirkung; in hoher Temperatur kann aber eine Verbindung desswegen nicht erfolgen, weil alle Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Chlor durch starke Glühhitze in Kohle und Chlor zersetzt werden. Das Oel des ölerzeugenden Gases führte nun unerwartet zu der Entdeckung, dass die Kohle mit Chlor verbunden werden kann. In diesem Oel ist die Kohle bereits mit Chlor verbunden, und es handelt sich blos noch davon, der Verbindung den Wasserstoff zu entziehen, was durch Chlorgas selbst bewerkstelligt werden kann, das, besonders unter Einwirkung des Sonnenlichts, so geneigt ist,

sich mit dem Wasserstoff zu verbinden. Man setzt daher das Oel des ölerzeugenden Gases in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Sonnenlicht aus, entfernt das gebildete salzsaure Gas durch etwas Wasser, wovon dasselbe verschluckt wird, und erneuert das Chlorgas so lange, als es noch verändert wird. Das Oel verwandelt sich dabei in einen weissen, festen, im Wasser fast unlöslichen, leicht verdampfbaren Körper, der sich an den Wandungen der Flasche krystallinisch ansetzt. Man löst diesen Körper in Alkohol auf, und bringt ihn auf diese Weise leicht aus der Flasche heraus, schlägt ihn aus der alkoholischen Auflösung durch kalihaltiges Wasser, um die anhängende Salzsäure zu entfernen, nieder, und presst ihn zwischen Fliesspapier aus.

Durch Wasser und Alkohol wird dieser Körper nicht zersetzt, wie dieses bei den Verbindungen des Chlors mit Phosphor, Schwefel u. s. f. der Fall ist.

Wird dieser Chlorkohlenstoff langsam durch eine mit Porzellanstücken gefüllte glühende Porzellanröhre geleitet, so zersetzt er sich in Chlor und in eine andere tropfbarflüssige Verbindung des Chlors mit dem Kohlenstoff, die weniger Chlor, als die so eben beschriebene, enthält. — Dieser flüssige Chlorkohlenstoff verbindet sich, unter Einwirkung des Sonnenlichts, mit Chlorgas wieder zu festem Chlorkohlenstoff. Wärme und Licht stehen also in dieser Beziehung in einem Gegensatz zu einander, indem die Wärme den festen Chlorkohlenstoff in Chlorgas und flüssigen Chlorkohlenstoff zersetzt, das Licht aber eine Verbindung des Chlorgases und des flüssigen Chlorkohlenstoffs zu festem Chlorkohlenstoff bewirkt.

Auf ähnliche Weise lassen sich auch *Brom* und *Jod* mit Kohlenstoff verbinden. Man erhält auch solche Verbindungen durch Auflösung des Broms und Jods in Alkohol und Zusetzen von in Alkohol gelöstem Kali, bis zur Entfärbung der Flüssigkeit. Man kann sich vorstellen, dass der Alkohol in Kohlenwasserstoff, (ölerzeugendes Gas) und Wasser zerfalle; die Kohle des Kohlenwasserstoffs verbindet sich mit

einem Theil Jod oder Brom, während der Wasserstoff desselben mit einem andern Theil Jod oder Brom zu einer Säure sich verbindet, die durch Kali gesättigt wird. — Eine Verbindung von Kohlenstoff mit *Fluor* kennt man nicht.

4. *Verbindungen des Kohlenstoffs mit Schwefel und Selen.*

Mit dem *Schwefel* verbindet sich der Kohlenstoff in der Glühhitze. Man erhält diese Verbindung sehr leicht, wenn man Dämpfe von Schwefel durch glühende Kohle leitet, oder wenn man Schwefelverbindungen, wie Schwefelkies (Schwefeleisen), Schwefelantimon, die einen Theil ihres Schwefels entweder erst bei höherer Temperatur fahren lassen (Schwefelkies), oder für sich allein geglüht, gar keinen Schwefel verlieren (Schwefelantimon), mit Kohle gemengt glüht. Man lässt den dabei sich bildenden, dampfförmigen Schwefelkohlenstoff in einer kalt gehaltenen Vorlage sich verdichten, und reinigt ihn von überschüssigem Schwefel durch Destillation. Am bequemsten und in grösster Menge erhält man den Schwefelkohlenstoff, wenn man Schwefel in Dämpfen durch eine weite, mit ausgeglühten Kohlen gefüllte Röhre von Gusseisen hindurchtreibt. Diese Röhre wird durch einen länglichten Ofen hindurch gesteckt und glühend erhalten; man bringt sie mit einer sehr langen Glasröhre in Verbindung, welche mit Eis umgeben wird, und in eine grosse tubulirte Flasche führt, auf deren Boden etwas Wasser gebracht werden kann; die gläserne Röhre selbst aber lässt man, um allen Druck zu vermeiden, nicht in das Wasser gehen. Von dem Tubulus der Flasche kann eine gläserne Röhre das hiebei sich bildende Schwefelwasserstoffgas durch eine Oeffnung im Fensterrahmen aus dem Zimmer hinausführen. Die beiden Oeffnungen der eisernen Röhre sind mit Korkstöpseln verschlossen; durch den obern wirft man von Zeit zu Zeit Schwefelstücke in die Röhre und verschliesst sogleich wieder. — Der Schwefelkohlenstoff (Schwefelalkohol) ist eine wasserhelle, im Wasser zu Boden sinkende,

stinkende, sehr leicht verdampfbare, schon bei 42° siedende, und beim Verdampfen grosse Kälte erzeugende Flüssigkeit von 1.272 specif. Gew., die, gerade wie die Verbindungen des Chlors, Broms, Jods mit Kohlenstoff, durch Wasser nicht zersetzt wird. Der Schwefelkohlenstoff löst Phosphor und Schwefel auf; letzterer krystallisirt aus der Auflösung in ausgezeichneten Krystallen, wenn man sie an die Luft stellt, wobei der Schwefelkohlenstoff verdampft. Er ist sehr brennbar und verbrennt, an der Luft entzündet, zu schwefligsaurem und kohlensaurem Gas. Durch glühende Metalle wird er in Schwefelmetall und in Kohle, die sich ausscheidet, zersetzt.

Eine Verbindung des *Selens* mit Kohlenstoff ist noch nicht dargestellt. Ebensowenig ist eine Verbindung des *Phosphors* und des *Arseniks* mit Kohlenstoff bekannt.

Der Kohlenstoff erscheint schon aus dem Grunde als eines der bedeutungsvollsten Elemente, weil er mit Sauerstoff und Wasserstoff, zum Theil auch mit Stickstoff verbunden, die organischen Substanzen bildet. Die Anwendungen, die man von ihm macht, sind ausserordentlich mannigfaltig. Unter den brennbaren Elementen ist es (vergl. S. 19.) der Kohlenstoff hauptsächlich, der wegen der grossen Hitze, die er bei seiner Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft entwickelt, als Brennmaterial angewendet wird, und da die meisten chemischen Verbindungen nur in höherer Temperatur erfolgen, so dient der Kohlenstoff mittelbar zur Hervorbringung der meisten derselben, indem durch sein Verbrennen diese hohe Temperatur erzeugt wird. Bei der gewöhnlichen Temperatur zeigt zwar der Kohlenstoff zu dem Sauerstoff keine Affinität; in höherer aber äussert er zu demselben eine so kräftige Affinität, dass bei weitem die meisten Sauerstoffverbindungen in mehr oder weniger starker Glühhitze durch den Kohlenstoff zersetzt werden, indem derselbe mit dem Sauerstoff theils zu Kohlenoxydgas theils zu

koh-

kohlensaurem Gas sich verbindet, und auf diese Weise das mit dem Sauerstoff verbundene Element isolirt. Wirklich werden, mit Ausnahme der Sauerstoffverbindungen des Bors, Siliciums, der Erdmetalle, und auch, wie es scheint, der Metalle der alkalischen Erden, die Verbindungen aller übrigen Elemente mit Sauerstoff, durch den Kohlenstoff in der Glühhitze zersetzt; und da so viele Körper theils nur in Verbindung mit Sauerstoff in der Natur vorkommen, theils in solchen Verbindungen, die zunächst in Sauerstoffverbindungen zersetzt werden, und nur dann, wenn ihnen dieser Sauerstoff entzogen wird, für die Menschen brauchbar werden, so sieht man die Wichtigkeit des Kohlenstoffs, der allein im Grossen dazu anwendbar ist, oxydirten Verbindungen den Sauerstoff zu entziehen, auch in dieser Beziehung ein. Ich mache hier blos auf einige der nutzbarsten Metalle, wie Eisen, Zinn, Zink aufmerksam, die nie in metallischem Zustand, sondern mit Sauerstoff verbunden in der Natur vorkommen, in welchem Zustand sie ganz unbrauchbar seyn würden; ferner auf das Kupfer, das Blei, welche Metalle zwar mit Schwefel verbunden vorkommen, aber während der Schwefel durch Erhitzen an der Luft entfernt wird, mit Sauerstoff in Verbindung treten, mithin wiederum des reducirenden Kohlenstoffs bedürfen, um als nutzbare Metalle dargestellt werden zu können. Ja das nützlichste aller Metalle, das Eisen, bedarf zu seiner Darstellung nicht blos der reducirenden Wirkung der Kohle, sondern die Kohle muss sich auch chemisch mit dem reducirten Eisen verbinden, wenn dieses zu irgend einem Gebrauch tauglich seyn soll. Das Eisen ist nemlich in seinem reinen Zustand in so hohem Grade schwer schmelzbar, dass das aus seinen Erzen durch Kohle reducirte metallische Eisen nur als Pulver, gemengt mit den fremden Bestandtheilen dieser Erze (denn diese sind nie ganz reine Eisenoxyde), erhalten werden würde; dadurch aber, dass bei dieser Reduction das Eisen zugleich mit Kohle sich ver-

bindet, wird es leichtflüssiger, und es wird dadurch möglich, das reducirte Eisen in einer Masse zu erhalten.

Der Kohlenstoff ist auch noch in der Beziehung besonders merkwürdig, dass er in seinen verschiedenen Zuständen, bei gleicher chemischer Beschaffenheit, höchst verschiedene Eigenschaften zeigt. Die Materie des Diamants ist von der der gemeinen Kohle nicht verschieden; der Diamant gibt, in Sauerstoffgas verbrannt, eine Kohlensäure, welche vollkommen identisch ist mit der, welche die gemeine Kohle oder der Graphit bei ihrem Verbrennen in der Luft erzeugen: und dennoch, welch' ungeheure Verschiedenheit in den Eigenschaften des durchsichtigen, farblosen, in Absicht auf Härte alle übrige Körper übertreffenden Diamants, und der undurchsichtigen, schwarzen, weichen, durch Glühen nur wenig erhärtenden gemeinen Kohle! Der Chemie ist es zwar gelungen, den Diamant in gemeine Kohle zu verwandeln, es wird hierzu nichts weiter erfordert, als ihn in Sauerstoffgas zu verbrennen und aus dem gebildeten kohlensauren Gas die Kohle auf irgend eine Weise, z. B. durch Kalium, welches sich mit dem Sauerstoff desselben verbindet, abzuscheiden; aber alle Versuche, die gemeine Kohle in Diamant zu verwandeln, sind bisher ohne Erfolg geblieben. Auf welche Weise und aus welchen Verbindungen man es auch versucht hat, die Kohle auszuscheiden, nie ist sie in der Form von krystallisirtem Diamant, sondern immer als gemeine, schwarze Kohle zum Vorschein gekommen. Nur allein das Gusseisen löst in der Schmelzhitze Kohle auf, die sich beim Erkalten wieder, zwar in blättrigen Krystallen, aber nicht als Diamant, sondern als eine schwarze nicht harte Substanz (künstlicher Graphit) ausscheidet. — Durch welche Processe es der Natur gelungen ist, die Kohle als Diamant darzustellen, ob vielleicht durch ungeheure Hitze, wie wir sie nicht hervorbringen können, und welche die Kohle zu schmelzen vermöchte, oder durch eine langsame Zersetzung tropfbar-flüs-

siger, kohlenstoffhaltiger (organischer) Verbindungen, welche der Kohle gestattete, in krystallisirter Form und damit als durchsichtiger Körper sich auszuscheiden, darüber lassen sich bis jetzt keine einigermassen begründete Vermuthungen aufstellen.

Aber nicht blos gegenüber dem Diamant zeigt sich die gemeine Kohle hinsichtlich ihrer Eigenschaften höchst verschieden, sondern auch die verschiedenen Arten der undurchsichtigen schwarzen Kohle selbst, zeigen sehr merkwürdige Verschiedenheiten, die in einem verschiedenen Zustand der Aggregation begründet sind. Gewisse Arten von Kohle besitzen die Eigenschaft, verschiedene in Flüssigkeiten aufgelöste Substanzen auszuscheiden, und mit denselben unauflösliche Verbindungen einzugehen, in einem mehr oder weniger ausgezeichneten Grade. Diese Eigenschaft scheint sich hauptsächlich auf Materien von organischem Ursprung, namentlich auf färbende und riechende Stoffe, welche letztere zum Theil durch Fäulniss sich entwickeln, zu beschränken. Man wendet daher die Kohle zur Entfärbung gefärbter Flüssigkeiten, zur Entfernung des stinkenden Geruchs gewisser Flüssigkeiten an. Der Diamant besitzt diese Eigenschaft durchaus nicht, ebensowenig der dichte, schwierig brennbare Graphit. Materien, die vor der Verkohlung schmelzen, besitzen sie gleichfalls nicht, und eine solche Kohle erhält diese Eigenschaft auch durch Reiben zum feinsten Pulver nicht. Die Kohle erhält vielmehr diese Eigenschaft dadurch, dass sie in den Zustand grosser mechanischer Zertheilung auf die Weise versetzt wird, dass man die organische Materie, welche die Kohle liefern soll, durch Vermengung mit fremdartigen Substanzen, welche selbst zu der Verkohlung nichts beitragen, gleichsam diffundirt, so dass die Theilchen der Kohle in eine grössere Entfernung von einander gebracht werden, wodurch bewirkt wird, dass die Kohle nicht in jenen zusammengesinterten, gleichsam glasartigen Zustand über-

gehen kann, in welchem ihr jene Eigenschaft nur in sehr geringem Grade zukommt. Wenn daher solche vegetabilische Materien vor ihrer Verkohlung mit gebrannten Knochen, Pulver von Bimstein, Kreide, und andern solchen, an sich ganz unwirksamen Substanzen gemengt werden, so erhält man eine Kohle, welche die Eigenschaft zu entfärben, in hohem Grade besitzt. — Die allerwirksamste Kohle erhält man aber dadurch, dass man thierische, stickstoffhaltige Substanzen, z. B. getrocknetes Blut, mit Kali oder kohlensaurem Kali glüht. Durch das Glühen solcher Substanzen wird zunächst stickstoffhaltige Kohle erhalten, deren Stickstoff nebst einem Theil der Kohle selbst, mit dem Kalium eine im Wasser lösliche Verbindung bildet, wodurch die zurückbleibende Kohle den höchsten Grad von mechanischer Desintegration erleidet. Die Erfahrung lehrt wenigstens, dass diese Kohle die wirksamste ist, sie lehrt ferner, dass die aus thierischen (stickstoffhaltigen) Substanzen dargestellte Kohle an sich nicht wirksamer ist, als die aus vegetabilischen (stickstofffreien) erhaltene, dass z. B. Kohle aus getrocknetem Blut, welches für sich allein verkohlt wird, sehr wenig wirksam ist, während sowohl die Kohle aus Knochen, in welchen die thierische Substanz durch den phosphorsauren Kalk diffundirt ist, als die Kohle aus Theer, einer stickstofffreien Substanz, die man zuvor mit Thon angerührt und dann verkohlt hat, in hohem Grade wirksam ist. Die Erfahrung lehrt endlich, dass Kohle, die einmal zum Entfärben gedient hatte, nicht ein zweitesmal dazu benützt werden kann, wenn es nicht gelingt, die mit der Kohle verbundene färbende Substanz durch chemische Mittel zu entfernen; denn wenn man die färbende Materie, welche die Kohle aufgenommen hat, selbst durch Glühen verkohlt, so erhält man eine unwirksame Kohle, weil nemlich — so erklärt man sich diese Thatsache — die durch die Verkohlung der färbenden Materie entstandene Kohle die Poren der ursprüng-

lichen Kohle, welche diese befähigt hatten, die färbende Materie aufzunehmen, gleichsam verstopft oder doch bedeutend enger macht.

Eine weitere Eigenschaft, welche die Kohle besitzt, ist die, dass sie Gasarten zum Theil in sehr grosser Menge verschluckt und verdichtet, so dass sie z. B. das 90fache ihres eigenen Volumens Ammoniakgas zu verschlucken fähig ist. Diese Eigenschaft beruht nicht auf einer chemischen, sondern einer mechanischen Wirkung, denn von einem verdünnten Gas nimmt die Kohle zwar ein grösseres Volumen, aber ein geringeres Gewicht auf, und die Grösse der Absorption ist, nach dem verschiedenen Zustand der Kohle, sehr verschieden. Graphit z. B. absorbirt gar nicht, wegen zu grosser Dichtigkeit; Korkkohle ebenfalls nicht, weil ihre Poren zu gross sind; gepulverte Kohlen absorbiren weniger, weil durchs Pulvern viele Poren zerstört werden; Buchsbaumkohle, die nach vorhergegangenem Glühen durch Eintauchen in Quecksilber abgekühlt wird, besitzt die Eigenschaft zu absorbiren in ausgezeichnetem Grade.

Die Grösse der Absorption hängt ausserdem hauptsächlich von der Natur des Gases ab; vom Ammoniakgas z. B. wird das 90fache, vom Wasserstoffgas nicht ganz das 2fache Volumen von Buchsbaumholzkohle verschluckt. Die Absorption ist von einer Wärmeentwicklung begleitet. Unter der Luftpumpe, so wie beim Glühen, theilweise schon beim gelinden Erhitzen, lässt die Kohle das aufgenommene Gas wieder fahren.

Diese Eigenschaft, gasförmige Körper zu verschlucken und zu verdichten, kommt übrigens der Kohle nicht ausschliessend zu, sondern ist vielmehr allen porosen Körpern gemein. Ich habe oben (S. 90.) angeführt, dass gewisse fein zertheilte Metalle, namentlich Platin, das mit Sauerstoffgas gemengte Wasserstoffgas bestimmen, sich mit demselben zu Wasser zu verbinden. Man hat diese Wirkung aus der Porosität zu erklären gesucht, indem man annahm, dass

diese porosen Metalle auf ihrer Oberfläche etwas Wasserstoffgas und Sauerstoffgas verschlucken und verdichten, welche nun, nach Verlust ihres gasförmigen Zustandes, in unmittelbare Berührung treten und sich mit einander zu Wasser verbinden können; ist dabei die durch die Verbindung erzeugte Hitze so gross, dass das Metall ins Glühen kommt, so brennt das ganze Gasgemenge auf einmal ab, mit Zurücklassung des Ueberschusses von dem einen der beiden Gase. — Diese Annahme hat zwar sehr vieles für sich, sie erklärt aber gewisse besondere Verhältnisse durchaus nicht, namentlich sieht man nicht ein, warum das Platin z. B. diese Eigenschaft mit der Zeit verliert, und sie durch Glühen, so wie durch Waschen mit kalter Salpetersäure wieder erhält; auch ist schwer zu begreifen, wie selbst Platindraht, dessen Oberfläche demnach ebenfalls in einem porosen Zustand sich befinden müsste, die Verbindung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoffgas bewerkstelligt.

Verbindungen des Stickstoffs mit andern Elementen.

Die Verbindungen des Stickstoffs sind noch beschränkter, als die des Kohlenstoffs. In Gasform ist der Stickstoff sehr wenig geneigt, Verbindungen mit andern Körpern einzugehen, daher werden die Stickstoffverbindungen im Allgemeinen nicht auf directem Wege hervorgebracht. Der Stickstoff macht den Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft aus, aus welcher er sehr leicht in isolirtem Zustand erhalten werden kann. Ausserdem ist der Stickstoff beinahe ausschliessend in dem organischen und zwar vorzugsweise dem thierischen Reiche einheimisch. Wir betrachten den Stickstoff als ein Element, weil wir ihn nicht zerlegen können, und weil keine bestimmte Analogie für seine Zusammengesetztheit spricht; aber es fehlt doch nicht an Andeutungen, die auf eine solche hinweisen. Durch Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen unter bestimmten Umständen, werden die verschiedenen Verbindungen des Stickstoffs mit andern Elementen gewöhnlich hervorgebracht. Ich will zuerst die hauptsächlichsten derselben selbst anführen.

Mit dem *Sauerstoff* bildet er verschiedene Säuren und zwei Suboxyde; die wichtigste Stickstoffsäure ist die *Salpetersäure*. Mit dem *Wasserstoff* bildet er eine starke Salzbasis, das *Ammoniak*, in welchem 3 Maasse Wasserstoffgas mit 1 Maass Stickgas verbunden sind. Wenn diese Salzbasis mit einer Wasserstoffsäure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, sich verbindet, so kann zwar hier, da weder Säure noch Basis Sauerstoff enthalten, zunächst von keiner Wasserbildung die Rede seyn, wie bei der Verbindung einer Wasserstoffsäure mit einer *oxydirten* Salzbasis, und es scheint, dass überhaupt gar keine Analogie zwischen einem solchen Salze und einer Verbindung einer oxydirten Basis mit einer Wasserstoffsäure

statt finden könne. Aber eine solche Analogie, und zwar eine sehr merkwürdige, findet wirklich statt. Um dieses zu zeigen, will ich die Chlorwasserstoffsäure als Beispiel nehmen. Zwei Maasse chlorwasserstoffsaures (salzsaures) Gas verbinden sich mit 2 Maassen Ammoniakgas zu Salmiak; 2 Maasse salzsaures Gas bestehen aus 1 Maass Chlorgas und 1 Maass Wasserstoffgas; 2 Maasse Ammoniakgas aber aus 3 M. Wasserstoffgas und 1 M. Stickgas; mithin verbinden sich im Ganzen 4 M. Wasserstoffgas und 1 M. Stickgas mit 1 M. Chlorgas zu Salmiak. Eine Verbindung von 4 M. Wasserstoffgas und 1 M. Stickgas lässt sich zwar in isolirtem Zustand nicht darstellen, wohl aber in Verbindung mit Quecksilber, und in dieser Verbindung spielt sie ganz die Rolle eines Metalls; das Quecksilber nimmt ein viel grösseres Volumen ein, und behält seinen metallischen Glanz vollkommen bei. In diesem Sinne also können wir das salzsaure Ammoniak *Chlorammonium* nennen, indem wir einen aus 4 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Stickgas zusammengesetzten, in Verbindung mit Quecksilber die Rolle eines Metalls spielenden Körper einem Metall wirklich gleich setzen, und *Ammonium* nennen. Aus einem mit Sauerstoff verbundenen Metall stellen wir das Metall durch Entfernung des dem Brennbaren entgegengesetzten Sauerstoffs dar, aus dem Ammoniak dagegen durch Zusatz von noch mehr Brennbarem (Wasserstoff). Wird Chlorammonium durch eine oxydirte Salzbasis zersetzt, so verbindet sich das Chlor mit dem Metall der Basis, und der Sauerstoff dieser letzteren verbindet sich mit dem einen von den 4 Maassen Wasserstoff des Ammoniums zu Wasser, während die übrigen 3 Maasse mit Stickstoff verbunden als Ammoniak entweichen; so erhält man bei der Zersetzung von Chlorammonium (Salmiak) durch Kalk, Chlorcalcium, Wasser und Ammoniakgas. — Vollkommen dieselbe Ansicht lässt sich auch auf die Verbindungen der übrigen Wasserstoffsäuren mit Ammoniak übertragen, und in diesem Sinn

kann man daher auch von einem Brom-Jod-Fluor-Schwefel-Ammonium u. s. f. reden. — Merkwürdig ist es, dass auch die neutralen Verbindungen des Ammoniaks mit *Sauerstoffsäuren* genau so viel Wasser als einen *wesentlichen* Bestandtheil enthalten, dass der Wasserstoff desselben mit dem Ammoniak des Salzes Ammonium bildet. Wenn man sich daher vorstellen würde, dass der Sauerstoff dieses Wassers mit der Sauerstoffsäure des Salzes zu einem dem Chlor, Cyan u. s. f. analogen Körper verbunden sey, so würde daraus eine merkwürdige Analogie zwischen den sauerstoffsauren Ammoniaksalzen und den wasserstoffsauren Ammoniaksalzen sowohl, als auch den wasserstoffsauren Salzen der oxydirten Basen hervorgehen. — Ich werde bei den Salzen diese Ansicht weiter entwickeln.

Mit dem *Kohlenstoff* bildet der Stickstoff eine höchst merkwürdige Verbindung, das *Cyan* (nach κυανος, *blaue Kornblume*, gebildet, weil es in Verbindung mit Eisen eine blaue Farbe, das Berlinerblau, gibt). Diese Verbindung ist dem Chlor, Brom, Schwefel u. s. f. ganz analog; sie verbindet sich als Ganzes sowohl mit Wasserstoff als mit Sauerstoff zu Säuren; mit Wasserstoff bildet sie die durch ihre giftige Eigenschaften so ausgezeichnete Cyanwasserstoffsäure (Blausäure), mit Sauerstoff verschiedene Cyansäuren, mit Metallen die Cyanmetalle, die den Chlormetallen u. s. f. analog sind.

Das Cyan tritt demnach in diesen Verbindungen gleichsam als ein Element auf, und da die Bestandtheile desselben dem organischen Reiche fast ausschliessend angehören, und es selbst in der Regel immer aus organischen Verbindungen gebildet wird, die durch grössere Zusammengesetztheit sich von den unorganischen unterscheiden, so möchte man sagen, das Cyan weise gerade durch seine Zusammengesetztheit auf seinen organischen Ursprung hin. Wegen dieser Zusammengesetztheit des Cyans sind auch die Zersetzungen seiner Säuren weit complicirter, und die Untersu-

chung von dem, was dabei vorgeht, eben so schwierig als interessant.

Verbindungen von Stickstoff mit *Bor*, *Phosphor*, *Schwefel*, *Selen*, *Fluor* sind nicht bekannt; dagegen bildet der Stickstoff mit *Chlor* und *Jod* sehr merkwürdige, durch ihre leicht eintretende Detonationen gefährliche Verbindungen, die übrigens nicht direct erhalten werden, sondern durch Zersetzung von wässrigem Ammoniak oder im Wasser gelösten Ammoniaksalzen durch Chlor oder Jod.

Von Verbindungen des Stickstoffs mit *Metallen* ist noch nichts mit gehöriger Sicherheit bekannt.

Die wichtigsten Verbindungen des Stickstoffs, aus welchen sich alle übrigen entwickeln, sind die *Salpetersäure*, das *Ammoniak* und das *Cyan*. Alle diese Verbindungen gehen aus der Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, die aus Sauerstoff, Wasserstoff, Kohle und Stickstoff bestehen, hervor.

1) Zersetzen sich solche organische Verbindungen bei Gegenwart von Salzbasen und beim Zutritt der Luft, so tritt der Stickstoff mit dem Sauerstoff der Luft zu Salpetersäure zusammen, welche Säurebildung durch die Affinität der gegenwärtigen Salzbasis bedingt wird; es entsteht ein *salpetersaures Salz*;

2) Zersetzen sich diese organischen Verbindungen bei Abwesenheit von Luft und von einer Salzbasis, versetzt man z. B. eine solche Substanz in Umstände, unter welchen sie fault, oder setzt man sie einer höheren Temperatur aus, wodurch die Substanz gleichfalls genöthigt wird, den Charakter einer organischen Verbindung aufzugeben, so tritt der Stickstoff derselben mit dem Wasserstoff zu Ammoniak, die Kohle mit dem Sauerstoff zu Kohlensäure zusammen, und man erhält neben andern Producten, *kohlensaures Ammoniak*.

3) Wird eine solche organische Verbindung mit stärke-

ren Salzbasen, z. B. Kali, bis zum Glühen erhitzt, so determinirt die Affinität des Metalls zu dem Cyan, den Stickstoff und Kohlenstoff, sich zu Cyan wirklich zu verbinden, es bildet sich, indem die Basis ihren Sauerstoff an Wasserstoff und einen andern Theil Kohle der organischen Substanz abgibt, ein *Cyanmetall.*

Darstellung des Stickgases und der Verbindungen des Stickstoffs mit den bisher betrachteten Elementen.

1) *Darstellung des Stickgases.* Das Stickgas findet sich in der atmosphärischen Luft mit Sauerstoffgas und wenig kohlensaurem Gas gemengt; ausserdem ist der Stickstoff ein Bestandtheil organischer, hauptsächlich thierischer Verbindungen.

Nichts ist leichter, als die Darstellung des Stickgases aus der atmosphärischen Luft, da es eine Menge Körper gibt, die mit dem Sauerstoffgas Verbindungen zu bilden vermögen, welche entweder für sich tropfbar-flüssig oder fest sind, oder, wenn sie auch gasförmig sind, doch leicht in den tropfbar-flüssigen oder festen Zustand versetzt werden können. — Sehr rein erhält man das Stickgas, wenn man Phosphor in einem durch Wasser abgesperrten Volumen von atmosphärischer Luft verbrennt. Man legt auf ein Stück Kork, welches auf Wasser schwimmt, ein Porzellanschälchen, bringt in dieses etwas Phosphor, den man anzündet, und deckt eine Glasglocke so darüber, dass sie etwas in das Wasser hineintaucht; bald erlischt der Phosphor, und das Wasser steigt in die Höhe, um den Raum einzunehmen, den das jetzt mit Phosphor zu Phosphorsäure verbundene Sauerstoffgas früher eingenommen hatte. Das zurückbleibende Stickgas ist vollkommen frei von Sauerstoffgas, denn der Phosphor entzieht, als ein höchst brennbarer Körper, der Luft allen Sauerstoff. — Wenn man anstatt Phosphor, Alkohol in das Porzellanschälchen giesst, denselben anzündet, und im Uebrigen auf die glei-

che Weise, wie zuvor, verfährt, so wird der Luft dadurch, dass der Wasserstoff des Alkohols mit dem Sauerstoff zu Wasser, der Kohlenstoff aber zu Kohlensäure sich verbindet, das Sauerstoffgas ebenfalls entzogen. Das gebildete kohlensaure Gas wird vom Wasser, und noch sicherer von einem in Wasser gelösten Alkali verschluckt; aber das rückständige Stickgas ist dennoch nicht rein, sondern enthält noch etwas Sauerstoffgas beigemengt, weil der Alkohol in der Luft zu brennen aufhört, wenn diese ihres Sauerstoffgehalts noch nicht ganz beraubt ist; dasselbe würde in noch höherem Grade beim Schwefel der Fall seyn. Wenn man aber zu einem gegebenen Volumen von Luft genau so viel reines Wasserstoffgas zusetzt, als erfordert wird, um mit dem Sauerstoffgas Wasser zu bilden, und durch dieses Gasgemenge den elektrischen Funken schlagen lässt, oder Platinschwamm in dasselbe hineinbringt, so wird Wasser gebildet, und das zurückbleibende Stickgas ist rein; setzt man aber einen Ueberschuss von Wasserstoffgas hinzu, so bleibt dieser mit dem Stickgas gemengt. Durch Stickoxydgas, welches mit dem Sauerstoffgas der Luft zu rothem salpetrigsaurem Dampf sich verbindet, wird das Sauerstoffgas ebenfalls ganz vollständig entfernt; ein Ueberschuss des Stickoxydgases kann durch Schütteln mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in Wasser, welche dasselbe verschluckt, fortgeschafft werden. — Wenn man kohlensaures Kali mit Schwefel zusammenschmilzt, so erhält man ein Gemeng von Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali (Schwefelleber); schüttelt man die Luft mit einer Auflösung dieser Schwefelleber in Wasser, so verbindet sich der Schwefel und das Kalium mit dem Sauerstoff der Luft, und das Stickgas bleibt rein zurück u. s. f.

Man hat ehmals geglaubt, dass der Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft veränderlich, und dass die Luft um so tauglicher zur Respiration sey, je mehr Sauerstoffgas sie enthalte;

aus diesem Grunde hat man die Instrumente, durch welche der Sauerstoffgehalt der Luft bestimmt wird, oder auch wohl die Körper selbst, welche sich mit dem Sauerstoff der Luft verbinden und das Stickgas zurücklassen, *Eudiometer*, *Luftgütemesser* genannt. Spätere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass das Verhältniss des Stickgases zum Sauerstoffgas in der Luft fast unveränderlich ist, indem es auf den höchsten Höhen wie in der Tiefe, bei jedem Winde, bei jedem Wetter und Barometerstand, bei jeder Jahrszeit, in mit Typhuskranken angefüllten Spitälern u. s. f., immer sehr nahe dasselbe ist, nemlich, dem Volumen nach, 79 Stickgas auf 21 Sauerstoffgas, oder, dem Gewicht nach, 76.7 Stickgas auf 23.3 Sauerstoffgas. Die Ursache, warum man glaubte, dass dieses Verhältniss bedeutenden Veränderungen unterworfen sey, lag in den fehlerhaften Bestimmungsmethoden; übrigens hat man die Benennung „Eudiometer" beibehalten. – Um das relative Verhältniss des Stickgases und Sauerstoffgases in der Luft oder in einem aus Stickgas und Sauerstoffgas bestehenden Gasgemenge überhaupt, zu bestimmen, wird nichts erfordert, als eine genau eingetheilte, an einem Ende zugeschmolzene, am andern offene gläserne Röhre. Will man sich zu dieser Bestimmung des Phosphors bedienen, so stellt man die mit Luft gefüllte Röhre in Quecksilber, und bringt ein Stückchen Phosphor durch das Quecksilber hindurch in die Röhre: der specifisch leichtere Phosphor schwimmt auf dem Quecksilber und verbindet sich bei der gewöhnlichen Temperatur langsam mit dem Sauerstoffgas der Luft zu phosphoriger Säure; das Quecksilber steigt in der Röhre, um den von dem Sauerstoffgas vorher eingenommenen Raum einzunehmen, und das Stickgas, dessen Volumen die Röhre anzeigt, bleibt zurück. Man kann diesen Versuch auch über Wasser anstellen, wenn man eine dünne Phosphorstange in einen Kork befestigt, der einen kleineren Durchmesser hat, als die Röhre; der Phosphor mit dem Kork schwimmt auf dem Wasser, und wird, wenn das Wasser in die Röhre steigt, mit demselben in die Höhe gehoben. — Man kann auch mit einer Schwefelleberlösung, welche der Luft das Sauerstoffgas sehr vollkommen entzieht, ein gegebenes Volumen von Luft schütteln, und auf diese Weise das Verhältniss des Sauerstoffgases zum Stickgas bestimmen. Da die Schwefelleberlösung etwas Stickgas

verschluckt, so schüttelt man sie zuvor mit etwas atmosphärischer Luft, um sie mit Stickgas zu sättigen. — Will man sich des Wasserstoffgases bedienen, so füllt man die Röhre zuerst mit Quecksilber, wendet sie in Quecksilber um, und lässt ein bestimmtes Volumen Luft in dieselbe treten. Man bringt nun einen Ueberschuss von Wasserstoffgas, dessen Volumen man ebenfalls genau abmisst, in die Röhre, und kennt somit das ganze Volumen des Gasgemenges. Jetzt führt man Platinschwamm, der mit etwas Thon zu einer Kugel geformt und an einen Eisendraht befestigt werden kann, durch das Quecksilber in das Gasgemenge: das Sauerstoffgas verbindet sich (vergl. S. 90.) mit der erforderlichen Menge Wasserstoffgas zu Wasser, das Quecksilber steigt in der Röhre, und das rückständige Gas besteht nun aus dem Stickgas der Luft und dem im Ueberschuss zugesetzten Wasserstoffgas. Man misst das Volumen dieses Gasrückstandes an der eingetheilten Röhre ab, zieht dasselbe von dem ganzen Gasvolumen ab, und findet auf diese Weise, wie viel Gas dadurch verschwunden ist, dass sich das Sauerstoffgas der Luft mit Wasserstoffgas zu Wasser verbunden hat. Da 1 Maass Sauerstoffgas mit 2 Maassen Wasserstoffgas Wasser bildet, so entspricht der dritte Theil des verschwundenen Gasvolumens dem Volumen des Sauerstoffgases, welches das bestimmte Volumen von Luft enthielt. Es sey das Volumen der Luft $= a$, das Volumen des der Luft beigemengten Wasserstoffgases $= b$, so ist das Volumen des Gasgemenges $= a + b$. Nach der Einwirkung des Platinschwamms findet man das Volumen des rückständigen Gases $= p$, so ist $a + b - p$ (wir wollen $a + b - p = r$ setzen) das in Folge der Verbindung des Sauerstoffgases der Luft mit Wasserstoffgas verschwundene Gasvolumen, und $\frac{1}{3} r$ ist das Volumen des in dem Volumen a der Luft enthaltenen Sauerstoffgases. — Will man sich des elektrischen Funkens statt des Platinschwamms bedienen, so werden in die eingetheilte Röhre nach oben zu zwei Platindräthe eingeschmolzen, deren in dem Innern der Röhre befindliche Enden nicht weit von einander abstehen, die äusseren Enden der Drähte werden in einen Hacken umgebogen; bringt man den einen Draht, z. B. mittelst einer eingehängten metallenen Kette, mit dem äussern Beleg einer geladenen Leidnerflasche in Verbindung, und berührt mit dem Knopf der Flasche den andern, so schlägt

der Funken durch, und bewirkt die Verbindung des Sauerstoffgases mit dem Wasserstoffgas. Es versteht sich, dass bei allen diesen Bestimmungen die Gase unter gleichem äusserem Druck gemessen werden müssen, und dass, wenn sich während des Versuchs die Temperatur und der Barometerstand geändert haben sollte, dieses in Rechnung genommen werden müsste. — Der Phosphor, die Schwefelleberlösung und das Wasserstoffgas geben die genauesten Resultate; andere eudiometrische Mittel, wie namentlich Stickoxydgas, oder eine mit Stickoxydgas gesättigte Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls in Wasser, sind weit unzuverlässiger.

Das Stickgas lässt sich auch sehr rein erhalten, wenn man in wässriges Ammoniak, das in einer mit zwei Oeffnungen versehenen Flasche sich befindet, Chlorgas leitet. Die Röhre, welche das Chlorgas zuführt, geht durch die eine Oeffnung der Flasche nahe auf den Boden derselben, die andere Oeffnung ist mit einer zur Entwicklung des Stickgases bestimmten Röhre versehen, welche nicht in die Flüssigkeit der Flasche eintaucht. — Das Chlor zersetzt einen Theil des Ammoniaks in entweichendes Stickgas und in Salzsäure, welche sich mit einem andern Theil unzersetzten Ammoniaks verbindet. Sobald die Flüssigkeit kein freies Ammoniak mehr enthält, sondern blos salzsaures Ammoniak, bildet sich der durch sein leichtes Explodiren so gefährliche Chlorstickstoff.

2. *Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff.*

Ich habe schon bemerkt, dass die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffs, die Salpetersäure, die einzige Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff ist, welche aus stickstoffhaltigen Substanzen und dem Sauerstoff der Luft *unmittelbar* gebildet wird; die Ursache hievon ist offenbar die, weil zu der Entstehung einer Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff überhaupt, die Gegenwart einer Salzbasis in der Regel erfordert wird, die, weil sie zu der Salpetersäure eine grössere Affinität als zu der untersalpetrigen Säure, zu den Suboxy-

den des Stickstoffs aber gar keine Affinität hat, den Stickstoff veranlasst, sich mit dem Sauerstoff zu Salpetersäure zu verbinden. Die Salpetersäure, welche auf diese Weise gebildet wird, ist daher immer auch an eine Salzbasis gebunden. Die Gegenwart stickstoffhaltiger organischer Substanzen befördert zwar, wie ich bereits bemerkt habe, die Erzeugung salpetersaurer Salze auf die ausgezeichnetste Weise, es ist jedoch auf der andern Seite nicht unwahrscheinlich, dass bisweilen auch ohne solche stickstoffhaltige Substanzen, vielleicht hauptsächlich unter Mitwirkung der Elektricität, salpetersaure Salze nicht blos aus dem Sauerstoffgas sondern auch dem Stickgas der Luft erzeugt werden können. Für eine solche Erzeugung spricht 1) der Umstand, dass Spuren von Salpetersäure bisweilen im Regenwasser, besonders bei Gewittern sich finden, 2) dass wenn man durch ein über Wasser oder Kaliauflösung befindliches Gemenge von 3 Maassen Stickgas und 7 Maassen Sauerstoffgas mehrere Wochen lang elektrische Funken schlagen lässt, Salpetersäure oder salpetersaures Kali entsteht, 3) dass salpetersaure Salze bisweilen unter Umständen vorkommen, wo sich ihre Bildung nicht wohl aus einer thierischen Materie erklären lässt, z. B. in Höhlen, deren Gestein keine stickstoffhaltige Materie enthält, die auch sonst nichts thierisches enthalten, und wo sich oft die salpetersauren Salze so schnell erzeugen, dass wenn man die gebildete salzige Kruste hinweggenommen hat, nach kurzer Zeit eine neue an ihre Stelle tritt. —

Die Salpetersäure erhält man also zunächst in Verbindung mit Salzbasen, namentlich Kalk, Bittererde, Kali. Man pflegt diese salpetersauren Salze in salpetersaures Kali (Salpeter) zu verwandeln, und stellt aus diesem Salz die Salpetersäure dar, indem man Schwefelsäure auf dasselbe einwirken lässt, welche sich mit dem Kali verbindet und die Salpetersäure in Freiheit setzt, die, da sie ziemlich leicht verflüchtigbar ist, in Verbindung mit Wasser überdestillirt,

und

und so von dem gebildeten schwefelsauren Kali getrennt werden kann. — Wenn man zu dem Salpeter nur so viel Schwefelsäure zusetzt, als erfordert wird, um mit dem Kali desselben neutrales schwefelsaures Kali zu bilden, d. h. auf 100 Th. Salpeter 48 ½ Th. Vitriolöl, so geht die Zersetzung schwierig und unvollständig vor sich: die Schwefelsäure verbindet sich mit der Hälfte des in dem Salpeter enthaltenen Kalis zu saurem schwefelsaurem Kali, es wird daher zuerst nur die Hälfte des Salpeters zersetzt, und das Gemisch besteht aus wasserhaltiger Salpetersäure, welche sich überdestilliren lässt, saurem schwefelsaurem Kali und unzersetztem Salpeter. Saures schwefelsaures Kali und Salpeter wirken aber bei 200° noch nicht zersetzend auf einander ein; erfolgt dann, bei noch höherer Temperatur, eine Zersetzung in neutrales schwefelsaures Kali und Salpetersäure, so wird auch diese Salpetersäure selbst einem grossen Theil nach in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zersetzt. Man zersetzt daher den Salpeter durch so viel Schwefelsäure, als erfordert wird, um mit dem Kali desselben saures schwefelsaures Kali zu bilden, d. h. man nimmt auf 100 Th. Salpeter 97 Th. Vitriolöl.

Der Stickstoff ist mit dem Sauerstoff in der Salpetersäure so lose verbunden, dass diese Verbindung nur durch die Gegenwart von Wasser oder von einer Salzbasis möglich gemacht ist, denn nur durch Vermittlung von Wasser oder von einer Salzbasis kann eine Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff in dem quantitativen Verhältniss, in welchem beide in der Salpetersäure verbunden sind, existiren. Wenn daher die Salpetersäure in Umstände versetzt wird, unter welchen sie das für ihre Existenz nothwendige Wasser verliert, so wird sie in salpetrige Säure und in Sauerstoffgas zersetzt. Eine solche Zersetzung findet schon bei der Darstellung der Salpetersäure selbst statt, wenn hierzu eine sehr concentrirte Schwefelsäure angewendet wird, denn die Salpetersäure wird bei gelindem Erwärmen mit Vitriolöl, welches sich ihres Wassers bemächtigt, in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zersetzt. Bei der ersten Einwirkung der Schwefel-

säure auf den Salpeter aber wird nur eine geringe Menge von Salpetersäure in Freiheit gesetzt: diese kommt mit einer grossen Menge Schwefelsäure in Berührung, und wird daher in rothen salpetrigsauren Dampf und in Sauerstoffgas zersetzt. So wie nun der Salpeter in Fluss gekommen und damit eine innige Berührung desselben mit der Schwefelsäure eingetreten ist, verbindet sich die Schwefelsäure mit dem Kali des Salpeters, entledigt sich dabei ihres Wassers, welches nun mit der Salpetersäure in Verbindung tritt, und ihr gestattet zu bestehen, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Wenn aber zu der Zersetzung des Salpeters nur so viel Vitriolöl angewandt wird, als zur Bildung von neutralem schwefelsaurem Kali erfordert wird, so tritt später, aus der angeführten Ursache, von neuem ein Zeitpunkt ein, wo die Salpetersäure sich zersetzt; es erscheinen rothe Dämpfe in viel grösserer Menge, und es wird zugleich viel Sauerstoffgas entwickelt; hatte man doppelt so viel Schwefelsäure genommen, so zeigen sich zuletzt nur wenig rothe Dämpfe, deren Erscheinen ein Zeichen der beendigten Operation ist.

Die Salpetersäure ist in reinem Zustand eine wasserhelle, bei Gehalt an salpetriger Säure pomeranzgelbe Flüssigkeit (rauchende Salpetersäure). Mit Wasser verbindet sie sich in zwei Verhältnissen. Salpetersäure mit dem geringsten Wassergehalt wird erhalten, wenn man Salpeter mit so viel Vitriolöl destillirt, als zur Bildung von saurem schwefelsaurem Kali erfordert wird. Da der Siedpunkt der Flüssigkeit durch das saure schwefelsaure Kali erhöht wird, so destillirt die Säure erst bei ungefähr 130° über, während sie für sich schon bei 86° kocht. Diese Säure hat ein specif. Gew. von 1.522, und enthält so viel Wasser, dass sich der Sauerstoff desselben zu dem der Salpetersäure wie 1:5 verhält. Dieses Hydrat der Salpetersäure ist mithin den neutralen salpetersauren Salzen zu vergleichen, in welchen ebenfalls der Sauerstoff der Säure das 5fache ist von dem der Basis, und es ergibt sich hieraus eine merk-

würdige Analogie dieses Salpetersäurehydrats mit dem Vitriolöl (Schwefelsäurehydrat) (vergl. S. 155.). Setzt man zu dieser ganz concentrirten Salpetersäure wenig Wasser und destillirt, so geht eine stärkere Säure über, als diejenige ist, welche in der Retorte sich befindet: der Siedpunkt erhöht sich, und es destillirt später, ungefähr bei 123°, eine schwächere Säure als Ganzes über, welche die zweite Verbindung der Salpetersäure mit Wasser ist, ein specif. Gew. von 1.42 hat, und in welcher sich der Sauerstoff der Säure zu dem des Wassers wie 1 : 1 verhält. Diese Säure entsteht auch, wenn man die ganz concentrirte Salpetersäure mit vielem Wasser verdünnt und destillirt; dann geht anfangs, bei wenig über 100°, eine schwache Säure über: der Siedpunkt steigt allmälig auf 123°, wo dann die Säure von 1.42 specif. Gew. als Ganzes überdestillirt. Eine Säure von 1.522 specif. Gew. destillirt daher bei 86° als Ganzes über; wird diese Säure mit *wenig* Wasser verdünnt, so destillirt zuerst eine Säure von nahe 1.522 specif. Gewicht über, später eine schwächere Säure von 1.42 specif. Gew.; wird sie mit *viel* Wasser verdünnt, so destillirt zuerst eine sehr wässrige Säure, zuletzt wiederum eine Säure von 1.42 specif. Gew. über. Durch Destillation kann man daher eine sehr verdünnte Salpetersäure nur bis auf 1.42 concentriren; destillirt man jedoch eine solche Säure mit einer gewissen Menge von Vitriolöl, so erhält man das erste Hydrat der Salpetersäure, d. h. eine Säure von 1.522 specif. Gew., indem die Schwefelsäure sich derjenigen Wassermenge der Salpetersäure bemächtigt, welche das erste Hydrat dieser Säure in das zweite verwandelt; setzt man jedoch zu viel Vitriolöl zu, so wird der Salpetersäure das Wasser gänzlich entzogen und sie damit gezwungen, sich in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zu zersetzen. —

Die Salpetersäure hat einen schwachen Geruch, einen sehr sauren Geschmak, färbt Lacmus roth, wirkt sehr zer-

störend auf organische Stoffe und färbt stickstoffhaltige organische Stoffe gelb. Sie wirkt daher, innerlich genommen, zumal in etwas concentrirter Form, höchst giftig. Eine Säure von 1.522 specif. Gew. gefriert erst bei — 54° zu einer butterartigen Masse; eine Säure von 1.3 specif. Gew. schon bei — 19°; eine Säure von 1.522 specif. Gew. erhitzt sich mit Schnee; eine Säure von 1.42 specif. Gew. bringt mit Schnee Kälte hervor, erhitzt sich aber mit Wasser. Sehr concentrirte Säure zieht aus der Luft Wasser an. Durch eine weissglühende Porzellanröhre geleitet, zersetzt sie sich in Sauerstoffgas und Stickgas; bei nur schwach glühender Röhre in Sauerstoffgas und salpetrige Säure. Sehr concentrirte Salpetersäure zersetzt sich auch durch Einwirkung des Sonnenlichts in Sauerstoffgas und salpetrige Säure, schwächere erst nach Zusatz von Vitriolöl, welches ihr einen Theil Wasser entzieht. Die meisten brennbaren Körper zersetzen die Salpetersäure, indem sie ihr einen Theil des Sauerstoffs, oder die ganze Sauerstoffmenge entziehen. Von dieser Zersetzung wird nachher die Rede seyn. — Die Salpetersäure ist häufig durch etwas Salzsäure (von Chlorkalium oder Chlornatrium des unreinen Salpeters herrührend), auch wohl durch Schwefelsäure verunreinigt. Man setzt, um sie rein zu erhalten, aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd zu, welches die Salzsäure als Chlorsilber niederschlägt, und destillirt die reine Säure über.

Aus der Zersetzung der Salpetersäure unter bestimmten Umständen gehen nun die übrigen Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff hervor, nemlich die salpetrige Säure, die untersalpetrige Säure, das Stickoxydgas (Salpetergas), und das Stickoxydulgas (oxydirtes Stickgas), welches die geringste Menge von Sauerstoff enthält. — Die wichtigste dieser Verbindungen ist das Stickoxydgas, theils weil diese Verbindung unter allen am häufigsten entsteht, wenn die Salpetersäure veranlasst wird, einen Theil ihres Sauerstoffs an brennbare Körper abzutreten, theils weil aus dem Stickoxydgas nicht blos die salpetrige und untersalpetrige

Säure, sondern auch das Stickoxydulgas leicht hervorgehen können.

Das *Stickoxydgas* bildet sich, wenn man verschiedene brennbare Elemente, oder auch zusammengesetzte brennbare Körper, die, wie die organischen Verbindungen, schon etwas Sauerstoff enthalten, namentlich Phosphor, Schwefel, Kohle, verschiedene Metalle, Zucker, Stärkmehl u. s. f., auf Salpetersäure einwirken lässt. Bildet der Sauerstoff, welchen die Salpetersäure an das brennbare Element abgibt, mit diesem eine gasförmige Verbindung, so erhält man das Stickoxydgas mit dieser gemengt; so bei der Einwirkung der Kohle auf Salpetersäure, wobei kohlensaures Gas neben Stickoxydgas gebildet wird. Soll das Stickoxydgas rein erhalten werden, so darf die Affinität des brennbaren Körpers zum Sauerstoff nicht zu gross seyn, weil sonst einem Theil der Salpetersäure der ganze Sauerstoffgehalt entzogen und daher Stickgas neben Stickoxydgas gebildet würde; dieses ist namentlich bei der Einwirkung des Phosphors auf Salpetersäure und überhaupt dann sehr oft der Fall, wenn der brennbare Körper zu heftig, bei erhöhter Temperatur, und auf eine concentrirte Salpetersäure einwirkt; auch darf der brennbare Körper das Wasser nicht zersetzen, weil sich sonst Wasserstoffgas dem Stickoxydgas beimengen könnte. Am besten bedient man sich zur Darstellung des Stickoxydgases solcher Metalle, welche, wie Kupfer, Quecksilber, Silber, zu dem Sauerstoff keine grosse Affinität haben, und lässt diese überdiess nur bei mässiger Wärme auf die Salpetersäure, die ziemlich mit Wasser verdünnt seyn muss, einwirken. Die Metalle werden den brennbaren nicht-metallischen Elementen aus dem Grunde vorgezogen, weil die Verwandtschaft ihrer durch den Sauerstoff der Salpetersäure gebildeten Oxyde zu der Salpetersäure, welche der Zersetzung entgeht, die Zersetzung des andern Theils der Salpetersäure in hohem Grade begünstigt. — Wenn man z. B. Kupfer auf Salpeter-

säure einwirken lässt, so zerfällt ein Theil der Säure in Sauerstoff, der sich mit dem Kupfer zu Kupferoxyd verbindet, und in Stickoxydgas, welches gasförmig entweicht; das gebildete Kupferoxy aber verbindet sich mit unzersetzt gebliebener Salpetersäure zu einem Salz. Die Affinität des Kupferoxyds zu der Salpetersäure begünstigt die Bildung des Kupferoxyds selbst, mit welcher Bildung Entwicklung von Stickoxydgas gegeben ist. Bei der Einwirkung des Schwefels auf Salpetersäure findet nichts ähnliches statt, weil die Schwefelsäure keine Affinität zu der Salpetersäure hat; daher wird auch mit Wasser verdünnte Salpetersäure sehr langsam durch Schwefel zersetzt. —

Das Stickoxydgas wird aus gläsernen Gefässen entwickelt, und kann über Wasser aufgefangen werden, von welchem es in nicht bedeutender Menge verschluckt wird. Es ist ein farbloses Gas, von 1.0392 specif. Gew., *unterscheidet sich aber von allen Gasarten dadurch, dass es an der Luft rothe Dämpfe bildet*, indem es sich mit dem Sauerstoffgas der Luft zu salpetrigsaurem Dampf verbindet.

Das Stickoxydgas entsteht aus der Verbindung von 1 Maass Stickgas und 1 Maass Sauerstoffgas, wobei keine Condensation statt findet, indem 2 Maasse Stickoxydgas gebildet werden. Erhitzt man leicht oxydirbare Körper, wie Kalium, Zinn, Schwefelbaryum u. s. f. in demselben, so verbinden sich diese mit dem Sauerstoff desselben, und 1 Maass Stickoxydgas hinterlässt $\frac{1}{2}$ Maass Stickgas. — Eine Auflösung von schwefelsaurem oder salzsaurem Eisenoxydul in Wasser verschluckt eine grosse Menge Stickoxydgas und färbt sich dunkelbraun; diese Flüssigkeit verschluckt, mit atmosphärischer Luft geschüttelt, das Sauerstoffgas derselben, und lässt sich daher als eudiometrisches Mittel anwenden.

Die *salpetrige Säure* bildet sich, und zwar bei der gewöhnlichen Temperatur, dann, wann Salpetergas und Sauerstoffgas, beim völligen Ausschluss von Wasser und von Salzbasen, mit einander in Berührung kommen; bei Gegenwart von Wasser oder Salzbasis bildet sich Salpetersäure. Man erhält namentlich diese Säure, wenn man 1 Maass Sauerstoffgas

und beinahe 2 Maasse Stickoxydgas, beide in völlig trockenem Zustand, zuerst durch eine mit Porzellanstücken gefüllte (um eine innige Mengung beider Gase zu bewirken), hierauf durch eine so stark als möglich (z. B. bis auf — 20°) erkaltete, gekrümmte Röhre leitet, in welcher sich der gebildete salpetrigsaure Dampf zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet. — Man erhält diese Säure ferner, wenn man salpetersaures Bleioxyd erhitzt, wobei die Salpetersäure in salpetrige Säure, welche in der kaltgehaltenen Vorlage zu einer tropfbaren Flüssigkeit sich verdichtet, und in Sauerstoffgas sich zersetzt. Andere salpetersaure Salze lassen bei ähnlicher Behandlung entweder, wenn die Affinität der Säure zu der Basis eine sehr schwache ist, die Salpetersäure grösstentheils unzersetzt fahren, wie die salpetersaure Alaunerde, oder, wenn umgekehrt diese Affinität eine sehr grosse ist, so zersetzt sich die Salpetersäure zuletzt in Sauerstoffgas und Stickgas. — Die salpetrige Säure ist eine tropfbare Flüssigkeit von 1.42 specif. Gew., die bei sehr niederer Temperatur (— 20°) farblos ist, aber um so mehr sich färbt, je mehr sie erwärmt wird; sie kommt schon bei 26° ins Sieden und verwandelt sich in einen gelbrothen Dampf, der nur dann, wenn er mit andern Gasarten gemengt ist, durch Erkältung nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Salpetrigsaure Salze gibt es nicht, denn so bald die salpetrige Säure mit Salzbasen in Berührung kommt, so zersetzt sie sich, indem sich untersalpetrigsaures und salpetersaures Salz bildet. — Daher lassen mehrere Chemiker, namentlich Berzelius, die salpetrige Säure nicht als eigenthümliche Säure gelten, weil sie den Haupt-Charakter einer selbstständigen Säure, mit Salzbasen eigenthümliche Salze zu bilden, nicht besitzt, vielmehr betrachten sie die salpetrige Säure als eine Verbindung von Salpetersäure und untersalpetriger Säure in bestimmten Verhältnissen. Die salpetrige Säure von Berzelius ist daher unsere untersalpetrige Säure, und unsere salpetrige Säure ist nach Berzelius eine aus Salpetersäure und seiner sal-

petrigen Säure (unserer untersalpetrigen Säure) bestehende Doppelsäure, die er salpetrige Salpetersäure nennt. Die rauchende Salpetersäure, welche man erhält, wenn Salpeter nur durch so viel Vitriolöl zersetzt wird, als zur Bildung von neutralem schwefelsaurem Kali erfordert wird, ist eine Verbindung von wasserhaltiger Salpetersäure mit dieser salpetrigen Salpetersäure; erwärmt man sie sehr vorsichtig in einer Retorte, und leitet die Dämpfe durch ein stark erkaltetes Rohr in eine gleichfalls mit einer kaltmachenden Mischung umgebene Vorlage, so erhält man, wie Mitscherlich gezeigt hat, zwei mit einander nicht mischbare Flüssigkeiten, von denen die leichtere, salpetrige Salpetersäure (unsere salpetrige Säure) ist, welche nur wenig von dem ersten Hydrat der Salpetersäure gelöst enthält, von welchem sie sich durch Destillation trennen lässt, die schwerere aber eine concentrirte Auflösung der salpetrigen Salpetersäure im ersten Hydrat der Salpetersäure.

Auch die *untersalpetrige Säure* bildet sich unmittelbar aus Stickoxydgas und Sauerstoffgas, nur muss eine viel grössere Menge von ersterem Gas mit Sauerstoffgas in Berührung gebracht werden. Aber selbst dann, wenn die innige Berührung beider Gase auf die vorhin angegebene Weise erleichtert wird, und wenn sogar ein Ueberschuss von Stickoxydgas (d. h. etwas mehr als 4 Maasse Stickoxydgas auf 1 M. Sauerstoffgas) mit Sauerstoffgas gemengt wird, lässt sich die Bildung der salpetrigen Säure nicht ganz vermeiden, so gross ist die Neigung des Stickoxydgases, mit Sauerstoffgas, auch unter den ungünstigsten Umständen, zu salpetriger Säure sich zu verbinden. Man könnte vermuthen, dass wenn ein noch grösserer Ueberschuss von Stickoxydgas mit Sauerstoffgas gemengt würde, eher eine von salpetriger Säure freie untersalpetrige Säure erhalten werden sollte; aber je mehr nicht condensirbares Gas, sey es nun Stickoxydgas oder Sauerstoffgas, dem untersalpetrigsauren oder salpetrigsauren Dampf beigemengt ist, desto mehr vergrössert sich die Schwierigkeit, diese Dämpfe, auch bei Anwendung einer sehr starken Kälte, zu einer tropfbaren Flüssigkeit zu ver-

dichten. — Die untersalpetrige Säure ist eine tropfbare Flüssigkeit, die blau gefärbt zu seyn scheint, denn so, wie sie auf die angezeigte Weise, gemengt mit salpetriger Säure, erhalten wird, ist sie dunkelgrün, und wenn man die flüchtigere untersalpetrige Säure durch gelinde Wärme entfernt, so bleibt gelbe salpetrige Säure zurück. — Salpetrige sowohl, als untersalpetrige Säure, lassen sich daher als tropfbare wasserfreie Flüssigkeiten darstellen, was bei der Salpetersäure nicht möglich ist.

Die untersalpetrige Säure verbindet sich als solche mit Salzbasen zu Salzen; daher kommt es, dass diese Säure bei Zersetzungen gebildet wird, welche theils die Salpetersäure, theils die salpetrige Säure, theils das Stickoxydgas unter Einwirkung von Salzbasen erleiden. So erhält man untersalpetrigsaures Bleioxyd, indem man im Wasser gelöstes salpetersaures Bleioxyd mit metallischem Blei kocht, wobei dieses durch die Salpetersäure oxydirt wird und sich auflöst, während die Salpetersäure in untersalpetrige Säure sich verwandelt; so erhält man ferner untersalpetrigsaures Salz mit salpetersaurem gemengt, wenn man salpetrige Säure mit Salzbasen zusammenbringt; so erhält man endlich untersalpetrigsaures Kali, wenn man Stickoxydgas sehr lange Zeit mit in Wasser gelöstem Kali in Berührung lässt, wobei das Stickoxydgas in Stickoxydulgas sich verwandelt. Mit Wasser in Berührung gebracht, zersetzt sich die untersalpetrige Säure sogleich in Salpetersäure und Stickoxydgas; man kann sie daher auch nicht direct mit Basen zu Salzen verbinden.

Das *Stickoxydulgas* bildet sich bei verschiedenen Zersetzungen, welche das Stickoxydgas durch Körper erleidet, die Sauerstoff aufzunehmen fähig sind, die aber nicht zu heftig einwirken, weil sonst aller Sauerstoff entzogen, und Stickgas übrig bleiben würde; so bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, Schwefellebern, schwefligsauren Salzen u. s. f. auf Salpetergas; man erhält es ferner beim Auflösen

von Zink in verdünnter Salpetersäure, indem hier diejenige Menge der Salpetersäure, welche zersetzt wird, nicht, wie es gewöhnlich der Fall ist, zu Salpetergas, sondern zu Stickoxydulgas reducirt wird. Am leichtesten erhält man aber das Stickoxydulgas durch Erhitzen des salpetersauren Ammoniaks, welches dabei in Wasser und Stickoxydulgas zerfällt; die ganze Wasserstoffmenge des Ammoniaks nimmt von der Salpetersäure die zur Wasserbildung erforderliche Sauerstoffmenge auf; der Stickstoff der Salpetersäure, nebst dem Stickstoff des Ammoniaks, bildet dann mit der Sauerstoffmenge der Salpetersäure, welche nicht zur Bildung von Wasser verwandt wurde, Stickoxydulgas. — Das Stickoxydulgas ist ein farbloses, zu einer tropfbaren Flüssigkeit condensirbares Gas von 1.525 specif. Gew., welches nicht brennbar ist, *an der Luft sich nicht verändert*, von wässrigem schwefelsaurem oder salzsaurem Eisenoxydul nicht verschluckt wird, einige Zeit lang eingeathmet werden kann, und dabei bei verschiedenen Menschen die verschiedensten Wirkungen — höchste Fröhlichkeit, oder Schwäche bis zur Ohnmacht, ja sogar Raserei — oder auch gar keine besondere Wirkungen hervorbringt. Es wird, wie das Stickoxydgas, durch verschiedene brennende Körper, die darinn zum Theil fast so lebhaft wie im Sauerstoffgas brennen, zersetzt: sein Sauerstoff verbindet sich mit dem brennbaren Körper, und Stickgas bleibt zurück. Wird z. B. Schwefelbaryum in Stickoxydulgas erhitzt, so bleibt, indem der Sauerstoff des letzteren einen Theil des Schwefelbaryums zu schwefelsaurem Baryt oxydirt, von 1 Maass Stickoxydgas 1 Maass reines Stickgas zurück; 1 Maass Stickgas verbindet sich nemlich mit $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas zu 1 Maass Stickoxydulgas.

Die Salpetersäure ist besonders dadurch, dass sie so gerne, wenigstens einen Theil ihres Sauerstoffs an brennbare Körper abtritt, eine sehr wichtige Säure. Bei weitem die

meisten brennbaren Elemente, die sich durch den Sauerstoff der Luft oder des Sauerstoffgases oxydiren lassen, können auch durch die Salpetersäure oxydirt werden, und das Silber, welches durch den Sauerstoff der Luft nicht oxydirt wird, lässt sich leicht durch Salpetersäure oxydiren, weil es in diesem Fall die Elasticität des Sauerstoffgases nicht zu überwinden hat. Die gewöhnlichste Zersetzung, welche die Salpetersäure in solchen Fällen erleidet, ist, wie ich schon bemerkt habe, die, dass sie sich in Stickoxydgas (Salpetergas) verwandelt, während der Sauerstoff, den sie abgibt, mit dem brennbaren Körper eine Verbindung eingeht, die, wenn sie die Natur einer Salzbasis hat, mit einem Theil unzersetzt gebliebener Salpetersäure sich verbindet; bisweilen, wenn die Einwirkung wenig heftig ist, bildet sich salpetrige Säure; in andern Fällen dagegen, wenn die Einwirkung sehr heftig ist, gibt ein Theil Salpetersäure seine ganze Sauerstoffmenge an den brennbaren Körper ab und verwandelt sich in Stickgas; selten bildet sich auch Stickoxydulgas (Zink). Da ferner die salpetersauren Salze sämmtlich durch Glühhitze zersetzt werden, wobei die Salpetersäure, sey es nun als Salpetersäure, oder als salpetrige Säure und Sauerstoffgas, oder als Stickgas und Sauerstoffgas verjagt wird, so erhält man durch die Salpetersäure nicht blos ein Mittel, die brennbaren Elemente überhaupt zu oxydiren, sondern auch diese Oxyde in einem isolirten Zustand zu erhalten, vorausgesetzt, dass sie Glühhitze ertragen, ohne zersetzt zu werden. Daher wendet man die Salpetersäure so häufig zur Darstellung der Metalloxyde an, indem man die salpetersauren Salze dieser Oxyde glüht; daher spielt überhaupt die Salpetersäure eine so grosse Rolle in der Chemie der Metalle, weil durch diese Säure die Metalle am leichtesten in den oxydirten Zustand versetzt werden, in welchem sie allein in Säuren auflöslich sind. — Dass die reine Phosphorsäure gewöhnlich aus Phosphor dargestellt werde, den man durch Salpeter-

säure oxydirt, habe ich oben (S. 177.) erwähnt. Ist die Salpetersäure concentrirt, so ist die Einwirkung zu heftig; man bringt daher in eine tubulirte, mit einer Vorlage in Verbindung gebrachte Retorte, 1 Th. ganz concentrirte Salpetersäure, die man mit 4 Th. Wasser verdünnt und in einem Sandbad erwärmt: der Phosphor wird nach und nach durch den Tubulus in die Retorte geworfen. Es bildet sich Phosphorsäure, Salpetergas und etwas Salpetersäure destillirt mit Phosphordämpfen über, und wird von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückgegossen. Sobald der Phosphor ganz in Säure verwandelt ist, dampft man die Flüssigkeit in einer Platinschaale zur Verjagung der Salpetersäure und des Wassers ab, und glüht den Rückstand darinn schwach.

Die Neigung der Salpetersäure, einen Theil ihres Sauerstoffs an den Wasserstoff der Wasserstoffsäuren abzutreten, um damit Wasser zu bilden, gibt auch ein bequemes Mittel an die Hand, die Radicale gewisser Wasserstoffsäuren aus ihrer Verbindung mit Wasserstoff zu isoliren, und dieselben zur Auflösung gewisser Körper zu benützen. Namentlich wird hierzu eine Mischung von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) angewendet, welche, weil sie den sogenannten König der Metalle, das Gold, auflöst, was weder die Salpetersäure allein, noch die Salzsäure allein vermag, *Königswasser, Goldscheidewasser* genannt wird. Die wässrige Salzsäure und Salpetersäure nemlich zersetzen einander gegenseitig: der Wasserstoff der Salzsäure verbindet sich mit einem Theil Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser, welches in der Flüssigkeit bleibt, es bildet sich Chlor und salpetrige Säure. Daher nimmt die Flüssigkeit, wenn man die farblosen Säuren zusammenmischt, sogleich eine gelbe Farbe an, theils von dem Chlor, theils von der salpetrigen Säure, welche sie aufgelöst enthält; auch riecht sie nach Chlor und salpetriger Säure zugleich. Die Zersetzung geht jedoch nur so weit, bis die Flüssigkeit mit Chlor

gesättigt ist, und es entwickelt sich kein Chlorgas; erhitzt man sie aber, so entwickelt sich Chlorgas (neben Stickoxydgas) so lange, bis die eine der beiden Säuren gänzlich zersetzt ist. Ein Metall, welches, wie Gold und Platin, von Salzsäure oder Salpetersäure allein nicht aufgelöst wird, wirkt auf Königswasser, mit welchem es in Berührung kommt, auf ähnliche Weise ein, wie eine höhere Temperatur: es entzieht der Flüssigkeit das in ihr aufgelöste Chlor, und macht auf diese Weise immer wieder eine neue Entwicklung von Chlor möglich, und dieses geht, gerade wie wenn die Flüssigkeit erhitzt würde, so lange fort, bis eine der beiden Säuren zersetzt ist. — Eine Mischung von Salzsäure und salpetriger Säure besitzt nicht die Eigenschaften des Königswassers, löst Gold nicht auf; man darf daher aus dem Umstand, dass bei dem Erhitzen des Königswassers Chlorgas und Stickoxydgas sich entwickelt, nicht schliessen, dass die Salpetersäure durch den Wasserstoff der Salzsäure zu Stickoxydgas reducirt werde, denn sonst müsste auch durch eine Mischung von Salzsäure und salpetriger Säure, Chlor und Stickoxydgas, d. h. eine Art Königswasser entstehen; diese Entwicklung von Stickoxydgas rührt vielmehr von einer freiwilligen Zersetzung der salpetrigen Säure in sich entwickelndes Stickoxydgas und zurückbleibende Salpetersäure her. — Zur Darstellung des Königswassers nimmt man gewöhnlich 1 Theil Salpetersäure (Scheidewasser) auf 2 bis 3 Th. Salzsäure; bisweilen bereitet man es auch auf die Weise, dass man ein salpetersaures Salz (Salpeter) in Salzsäure, oder ein salzsaures Salz oder Chlormetall (Kochsalz, Salmiak) in Salpetersäure auflöst; die freie Säure zersetzt dann einen Theil des Salzes und macht die andere Säure aus demselben frei. —

Von den übrigen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs ist blos das Stickoxydgas wegen der grossen Rolle, die es bei der Bereitung der Schwefelsäure, dieser wichtigsten

aller Säuren, spielt, von einem bedeutenden praktischen Interesse. — Ich habe schon oben (S. 153. 154.) von einigen Methoden gesprochen, durch welche Schwefelsäure erhalten werden kann; von derjenigen, durch welche allein diese Säure ganz im Grossen erhalten wird, soll nun die Rede seyn. Sie beruht in Folgendem: Der Schwefel verbrennt, an der Luft erhitzt, zu schwefligsaurem Gas; kommt aber schwefligsaures Gas mit Stickoxydgas, Sauerstoffgas und Wasserdampf, d. h. mit *feuchtem* Stickoxydgas und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft in Berührung, so wird das schwefligsaure Gas dadurch in Schwefelsäure verwandelt, dass das Stickoxydgas mit dem Sauerstoffgas der Luft zu salpetrigsaurem Dampf sich verbindet, welcher den aufgenommenen Sauerstoff an das schwefligsaure Gas abtritt, und dieses in Schwefelsäure verwandelt. Gegenwart von etwas Wasser ist hiebei durchaus erforderlich, denn trockenes schwefligsaures Gas und trockener salpetrigsaurer Dampf zeigen keine Einwirkung auf einander. Der salpetrigsaure Dampf wird, indem er Sauerstoff an das schwefligsaure Gas abtritt, wieder in Stickoxydgas verwandelt, welches von neuem mit dem Sauerstoff der Luft zu salpetrigsaurem Dampf sich verbindet, der den aufgenommenen Sauerstoff an eine neue Menge von schwefligsaurem Gas abtritt u. s. f. Das Stickoxydgas bewirkt also blos dadurch die Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure, dass durch seine Vermittlung eine schnelle Verbindung der schwefligen Säure mit dem Sauerstoff der Luft möglich gemacht wird, welche ohne dasselbe, wie oben (S. 53. Anm.) gezeigt wurde, nur äusserst langsam erfolgen würde; es nimmt den Sauerstoff aus der Luft auf, um denselben auf die schweflige Säure überzutragen, und hieraus folgt, dass ein Minimum von Stickoxydgas hinreichen würde, um jede beliebige Menge von schwefliger Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, vorausgesetzt, dass es an dem hierzu erforderlichen Sauerstoffgas nicht fehlt, und dass das Stickoxyd-

gas nicht durch Verwandlung in Salpetersäure oder auf andere Weise verloren geht. Es ist eine auffallende Erscheinung, dass ein Körper, der, wie das Stickoxydgas, in so hohem Grade brennbar ist, dass er sich, wenn gleich nicht unter eigentlichen Verbrennungs-Erscheinungen, selbst bei der niedersten Temperatur mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases verbindet, dieses Sauerstoffs auf die angeführte Weise so gerne wieder sich entledigt.

Die so eben beschriebene Bildung von Schwefelsäure findet dann statt, wenn überschüssiges schwefligsaures Gas und Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft mit Stickoxydgas gemengt wird; verschiedene Erscheinungen aber treten ein, wenn umgekehrt überschüssiges Stickoxydgas mit schwefligsaurem Gas und Sauerstoffgas in Berührung kommt: dann nemlich tritt die gebildete Schwefelsäure mit untersalpetriger Säure in chemische Verbindung, einen festen, krystallinischen, schneeartigen Körper bildend. *) Dieser Körper wird in Berührung mit Wasser in Schwefelsäure und in Salpetersäure zersetzt, welche sich im Wasser lösen, während Stickoxydgas entweicht (indem die untersalpetrige Säure in Salpetersäure und Stickoxydgas zerfällt). Daher kommt es nun, dass eine grosse Menge Stickoxydgas unnütz verschwendet wird, indem sehr viel durch Bildung von Salpetersäure verloren geht. Bei der Bereitung der Schwefelsäure ist es desswegen ein ganz wesentlicher Umstand, dass das schwefligsaure Gas und das Stickoxydgas in gehörigen Verhältnissen mit einander in Berührung kommen. — Ich will nun die Darstellung der Säure selbst im Allgemeinen beschreiben. Man nimmt auf 100 Theile Schwefel ungefähr 8 Th. Salpeter, verbrennt den Schwefel in atmosphärischer

*) Diese Krystalle stellen eine der salpetrigen Salpetersäure von Berzelius (unserer salpetrigen Säure oder untersalpetrigen Salpetersäure) ganz analoge Verbindung dar.

Luft, entweder, nachdem der Salpeter mit demselben vorher gemengt worden war, oder indem man den Salpeter in Schaalen in den brennenden Schwefel hineingestellt hatte, und lässt das gebildete schwefligsaure Gas in einen grossen vierkantigen Raum treten, der durchaus aus Bleiplatten zusammengefügt ist, in die sogenannte *Bleikammer*. Man wählt hierzu dieses Metall desswegen, weil es das einzige wohlfeilere Metall ist, welches von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Der Boden der Bleikammer ist geneigt, und enthält so viel Wasser, dass dieses die erhöhte Seite des Bodens nicht bedeckt; dieses Wasser soll die gebildete Schwefelsäure aufnehmen. Ein kleiner Theil des durch das Brennen des Schwefels gebildeten schwefligsauren Gases nimmt aus der Salpetersäure des Salpeters Sauerstoff auf, sich damit in Schwefelsäure verwandelnd, die aber, da sie sich mit dem Kali des Salpeters zu schwefelsaurem Kali verbindet, für den Fabrikanten verloren geht, insofern dieser die Bildung von freier, nicht an eine Basis gebundener Säure beabsichtigt. Die Salpetersäure wird nun aber dadurch in Stickoxydgas verwandelt, das mit dem Sauerstoff der Luft zu salpetrigsaurem Dampf sich verbindet, der dem schwefligsauren Gas beigemengt wird, und dasselbe, so bald Wasserdampf hinzu tritt, in Schwefelsäure verwandelt. Sobald daher das Gemenge von schwefligsaurem Gas, salpetrigsaurem Dampf und atmosphärischer Luft, die bis jetzt nur wenig von ihrem Sauerstoffgehalt verloren hat, in die Bleikammer tritt, so lässt man Wasserdämpfe, die in einem Gefäss ausserhalb der Kammer, das mittelst einer engen Röhre mit der Kammer in Verbindung steht, entwickelt werden, mit einer gewissen Gewalt in die Kammer treten, wodurch sogleich ein inniges Gemenge der Gasarten bewirkt wird. Nun geht die Schwefelsäure-Bildung sogleich vor sich, und die gebildete Schwefelsäure wird von dem Wasser auf dem Boden der Kammer aufgenommen. Ist der ganze

Appa-

Apparat verschlossen, so muss jetzt eine Oeffnung in demselben angebracht werden, denn durch die Condensation des schwefligsauren Gases und des Sauerstoffgases wird die Luft in der Bleikammer verdünnt, und die Wände derselben würden durch den Druck der äussern Luft zusammengedrückt werden. — Es gibt auch Vorrichtungen, bei welchen ein beständiger Luftzug in der Kammer, der regulirt werden kann, und ein ununterbrochenes Verbrennen des Schwefels statt findet, wobei dann die ihres Sauerstoffs beraubte Luft, mit etwas Stickoxydgas gemengt, beständig aus dem einen Ende der Kammer durch einen Schornstein ausströmt, während an dem entgegengesetzten Ende schwefligsaures Gas, salpetrigsaurer Dampf und Luft einströmen. Man kann auch mit Vortheil mehrere kleinere Kammern mit einander in Verbindung setzen, und die Gasarten von einer in die andere strömen lassen. — Die salpetrige Säure kann auch auf andere Weise erzeugt werden; man kann z. B. mehrere kleine, mit Salpeter und Schwefelsäure gefüllte Schaalen in die Kammer stellen; die Schwefelsäure treibt aus dem Salpeter Salpetersäure aus, die durch einen kleinen Theil der durch das Verbrennen des Schwefels gebildeten schwefligen Säure zersetzt wird, wodurch salpetrige Säure gebildet wird; eben so kann man in einem Gefäss ausserhalb der Bleikammer Stickoxydgas aus Salpetersäure und organischen Substanzen, z. B. Zucker, Stärkmehl u. s. f. entwickeln, und in die Kammer strömen lassen. —

Die Schwefelsäure in der Bleikammer ist noch sehr mit Wasser verdünnt. Man concentrirt sie zuerst in bleiernen Pfannen, höchstens so weit, dass sie ein specif. Gew. von 1. 75 erhält, weil, wenn man sie noch weiter concentriren wollte, sie durch das Blei zersetzt, und die Pfanne zerfressen werden würde. Zuletzt wird sie entweder in gläsernen oder Platin-Retorten concentrirt, bis sie ein specif. Gewicht von 1. 85 erhalten hat, in welchem Zustand sie nicht weiter concentrirt wer-

den kann, indem sie dann als Ganzes überdestilliren würde. So kommt sie unter dem Namen *englisches Vitriolöl* in den Handel. — Diese Concentration beruht auf der relativ grossen Feuerbeständigkeit der Schwefelsäure; es geht daher anfangs blosses Wasser weg, und wenn auch schwefelsaure Dämpfe später mit den Wasserdämpfen sich entwickeln, so werden erstere, noch ehe sie in den Hals der Retorte gelangen, so stark abgekühlt, dass sie dem grössten Theil nach sich verdichten und in den Körper der Retorte zurückfallen.

Schwefelsäure, die ein specif. Gewicht von 1.85 hat, destillirt als Ganzes über, und man nimmt bisweilen eine solche Destillation, die nicht ohne Schwierigkeiten ist, in der Absicht vor, um die Schwefelsäure von fremdartigen Substanzen, wie schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kali, schwefelsaurer Kalk u. s. f. zu befreien. —

3. *Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff.*

Ich habe die Umstände im Allgemeinen schon angegeben, unter welchen Ammoniak entsteht, dass namentlich bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Substanzen, z. B. des Urins, bei der Zersetzung solcher Substanzen, wie z. B. der thierischen Substanz der Knochen, durch höhere Temperatur, kohlensaures Ammoniak gebildet wird. Dieses kohlensaure Ammoniak wird jedoch sehr unrein erhalten, und man verwandelt es daher, gewöhnlich mittelst etwas umständlicher Processe, durch welche die Entfernung der fremden Substanzen zugleich bezweckt wird, in salzsaures Ammoniak (Salmiak), aus welchem erst das Ammoniak isolirt dargestellt wird. Diese Processe variiren nach Localitäten; einer von denen, welche am häufigsten in Anwendung kommen, besteht darinn, dass man das kohlensaure Ammoniak zuerst dadurch, dass man es mit schwefelsaurem Kalk (Gyps) und Wasser in Berührung bringt, wobei die Be-

standtheile der beiden Salze sich gegenseitig austauschen, in schwefelsaures Ammoniak verwandelt, dieses hierauf durch Kochsalz zersetzt, wobei salzsaures Ammoniak und schwefelsaures Natron gebildet wird, von welchen Salzen das erstere, verflüchtigbare, von dem letzteren, feuerbeständigen durch Sublimation getrennt wird, nachdem man beide zuvor durch Krystallisation möglichst isolirt hatte. — Um nun aus dem Salmiak das Ammoniak darzustellen, wird nichts erfordert, als dass man denselben mit einer Basis erhitzt, die mit der Salzsäure eine dauerhafte, nicht leicht verflüchtigbare Verbindung bildet; denn da das Ammoniak so äusserst flüchtig ist, so lässt es sich aus seinen Verbindungen mit Säuren durch die meisten Salzbasen austreiben. Man wählt hierzu den wohlfeilen Kalk, dessen Verbindung mit Kohlensäure in der Natur so häufig vorkommt, und der diese Säure schon durch blosses Glühen verliert. Soll Ammoniakgas dargestellt werden, so erhitzt man ein Gemeng von 2 Theilen gebranntem Kalk und 1 Th. Salmiak in einer gläsernen Retorte, und fängt das Gas über Quecksilber auf, da es vom Wasser in grosser Menge verschluckt wird; es bildet sich hiebei, ausser dem Ammoniakgas, chlorwasserstoffsaurer Kalk, der sich bei erhöhter Temperatur in Wasser und Chlorcalcium zersetzt. — Das Ammoniakgas ist ein farbloses Gas von sehr stechendem, erweckendem Geruch, viel leichter als atmosphärische Luft, (von 0. 5912 specif. Gew.), von scharfem, alkalischem Geschmak, und starker alkalischer Reaction auf Pflanzenfarben, durch starke Kälte schon allein, noch leichter bei verstärktem äusserem Druck, zu einer farblosen Flüssigkeit condensirbar, wenig brennbar, ungeachtet der grossen Menge von Wasserstoff, welche es enthält, das Verbrennen anderer Körper nicht unterhaltend. Wird vom Wasser in grosser Menge verschluckt, und bildet in Verbindung mit Wasser den sogenannten *Salmiakgeist*, *kaustischen* oder *ätzenden Salmiakgeist*.

In dieser Verbindung mit Wasser wird das Ammoniak gewöhnlich angewendet, und man stellt dieses wässrige Ammoniak (Salmiakgeist) auf die Weise dar, dass man 1 Th. Salmiak mit 1 Th. oder etwas mehr gebranntem Kalk erhitzt, welchen letzteren man zuerst mit Wasser gelöscht, (d. h. in ein Hydrat verwandelt) und dann mit noch mehr Wasser zu einem Brei angerührt hat. Die Zersetzung geht so leichter, als ohne Wasser von statten. Man bedient sich am besten einer grossen gusseisernen Retorte, welche man zuerst mit einer leeren Flasche, dann mit einigen andern, mit kaltem Wasser, oder besser mit Eis umgebenen Flaschen in Verbindung setzt, die reines Wasser enthalten, welches das entwickelte Ammoniakgas unter Wärmeentwicklung aufnimmt. — Da das Wasser, indem es durch Aufnahme von Ammoniakgas in Salmiakgeist verwandelt wird, sein Volumen bedeutend vermehrt, so dürfen die Flaschen nur bis auf etwa $\frac{2}{3}$ mit Wasser angefüllt werden. — Der Salmiakgeist ist eine farblose Flüssigkeit, die wie das Ammoniakgas riecht und schmeckt; er ist leichter als Wasser, und je mehr Ammoniakgas das Wasser aufgenommen hat, d. h. je stärker der Salmiakgeist ist, desto leichter ist er. Durch elektrische Funken, die man wiederholt durch Ammoniakgas (über Quecksilber) schlagen lässt, werden 2 Maasse dieses Gases in 3 M. Wasserstoffgas und 1 Maass Stickgas zersetzt; man findet daher das specifische Gewicht des Ammoniakgases, wenn man zu dem 3 fachen specif. Gew. des Wasserstoffgases das einfache specif. Gewicht des Stickgases addirt, und von dieser Zahl die Hälfte nimmt. Dass die Zersetzung erfolgt sey, erkennt man daran, dass das Gas vom Wasser nicht mehr wie vor der Zersetzung verschluckt wird. Leitet man Ammoniakgas durch eine glühende Porzellanröhre, so zersetzt sich nur wenig davon in Wasserstoffgas und Stickgas: bringt man aber in die Röhre verschiedene Metalle, wie Eisen, Kupfer, Gold, Silber, Platin, so erfolgt die Zersetzung weit vollstän-

diger (Eisen bringt die grösste, Platin die geringste Wirkung hervor); die Metalle, wenigstens Eisen und Kupfer, nehmen etwas an Gewicht zu, werden sehr spröde und verändern ihre Farbe. — Welche Verbindung die Metalle hiebei eingehen, ob mit Wasserstoff oder mit Stickstoff, ist noch nicht sicher genug entschieden; ersteres ist mir wahrscheinlicher, weil das zersetzte Gas bei der Analyse weniger als 3 Maasse Wasserstoffgas auf 1 Maass Stickgas gibt. — Mit Sauerstoffgas gemengt, lässt sich das Ammoniakgas durch den elektrischen Funken entzünden; bei überschüssigem Sauerstoffgas bildet sich salpetersaures Ammoniak, neben Stickgas und Wasser. — Mit mehreren Metalloxyden zersetzt sich das Ammoniak in Wasser, Stickgas und Metall. — Anderer Zersetzungen des Ammoniaks durch Kohle, Chlor u. s. f. werde ich später erwähnen.

Das Ammoniak ist die einzige für sich darstellbare Verbindung des Wasserstoffs mit dem Stickstoff, und die eigentliche Darstellung des Ammoniaks beruht immer auf einer Zersetzung thierischer, stickstoffhaltiger Substanzen. Uebrigens bildet sich Ammoniak auch noch auf andere Weise, namentlich wenn sowohl Wasserstoffgas als Stickgas, oder nur eines dieser Gase, im *status nascens* mit einander in Berührung kommen; so bei der Oxydation mehrerer Metalle, namentlich des Zinns, durch Salpetersäure, wobei sowohl die Säure, als das Wasser der Säure das Metall oxydiren, und der aus der Säure frei werdende Stickstoff mit dem aus dem Wasser frei werdenden Wasserstoff zu Ammoniak zusammentreten, dessen Bildung noch überdiess durch die Gegenwart überschüssiger Salpetersäure, mit welcher sich dasselbe verbinden kann und wirklich verbindet, begünstigt zu werden scheint u. s. f. Ja es ist nicht einmal ein status nascens durchaus erforderlich: denn wenn man ein Gemeng von überschüssigem Wasserstoffgas, Sauerstoffgas und Stickgas verbrennen lässt, bildet sich salpetersaures Ammoniak, wobei die Verwandtschaft des Ammoniaks zu der Salpetersäure den mangelnden status nascens gleichsam ersetzt. — Was die

übrigen, für sich nicht darstellbaren Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Stickstoff betrifft, so werde ich später darauf zurückkommen, und beschränke mich hier auf die oben gegebenen Andeutungen, durch welche eine Analogie des Ammoniaks mit den oxydirten Basen nachgewiesen werden sollte.

4. *Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor und Jod.*

Stickgas verbindet sich weder mit Chlorgas, noch mit wässrigem Chlor, noch mit Jod. Lässt man dagegen Chlor auf ein in Wasser gelöstes Ammoniaksalz einwirken, dessen Säure durch Chlorwasserstoffsäure nicht ausgetrieben wird, so zersetzt ein Theil Chlor einen Theil des mit dieser Säure verbundenen Ammoniaks, und bildet mit dem Wasserstoff des Ammoniaks Salzsäure, die wirklich, nebst der Säure des zersetzt werdenden Ammoniaksalzes, frei wird, während ein anderer Theil Chlor mit dem Stickstoff, der aus dem zersetzten Ammoniak frei wird, den Chlorstickstoff bildet, einen wachsgelben, ölartigen Körper, von 1.653 specif. Gew., der daher in der Salzauflösung zu Boden sinkt. In diesem Körper sind das Chlor und der Stickstoff in so loser Verbindung, dass diese durch sehr verschiedene Veranlassungen eine Zersetzung erleidet, welche, da der Stickstoff plötzlich Gasform annimmt, oft unter äusserst gewaltsamen Explosionen erfolgt. Auf eine ganz gefahrlose Weise stellt man diese Verbindung dar, wenn man eine mit Chlorgas, dem jedoch keine atmosphärische Luft beigemengt seyn darf, gefüllte Flasche, die 1 bis 2 Schoppen Wasser fasst, über eine nicht ganz gesättigte Auflösung von salzsaurem Ammoniak (oder auch von schwefelsaurem, phosphorsaurem, salpetersaurem, oxalsaurem Ammoniak u. s. f.) bringt, wobei das Gas verschluckt wird, und der Chlorstickstoff zuerst als eine ölartige Haut auf der Oberfläche erscheint, bis endlich diese zu Kügelchen sich vereinigt, die dann in der Flüssigkeit zu

Boden sinken. — Wirkt Chlor auf *freies* Ammoniak ein, dieses mag nun gasförmig oder in Wasser gelöst seyn, so tritt es seiner ganzen Menge nach mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Salzsäure zusammen, die mit unzersetztem Ammoniak zu salzsaurem Ammoniak sich verbindet, während der Stickstoff des zersetzten Ammoniaks als Stickgas frei wird. Sind beide, Chlor und Ammoniak, gasförmig, so ist die Zersetzung von einer lebhaften Verbrennungserscheinung begleitet, und selbst, wenn auf concentrirtes wässriges Ammoniak Chlorgas einwirkt, stellt sich eine im Dunklen bemerkbare Lichtentwicklung ein. Die Bildung des Chlorstickstoffs beginnt, wenn Chlor auf wässriges Ammoniak einwirkt, erst dann, wenn kein freies Ammoniak mehr vorhanden ist, sondern theils zur Bildung von Salzsäure, theils zur Sättigung dieser Säure aufgegangen ist. — Die Zersetzung des Chlorstickstoffs, d. h. die Trennung des Chlors von dem Stickstoff erfolgt theils bei erhöhter Temperatur (es wird nicht einmal Siedhitze des Wassers erfordert), theils wenn der Chlorstickstoff mit Körpern in Berührung kommt, die sich mit dem Chlor desselben verbinden; die heftigste Verpuffung bringt Phosphor hervor, selbst wenn er auf den unter der Salzauflösung befindlichen Chlorstickstoff einwirkt. — Da in dem Chlorstickstoff der Stickstoff in tropfbar-flüssiger Verbindung sich befindet, so ist er in diesem Zustand sehr geneigt, je nach Umständen, sich mit Wasserstoff zu Ammoniak, oder mit Sauerstoff zu Salpetersäure zu verbinden. Leitet man z. B. Schwefelwasserstoffgas durch Wasser, welches über Chlorstickstoff sich befindet, so wird, unter Ausscheidung von Schwefel, das Chlor in Salzsäure, und der Stickstoff in Ammoniak verwandelt: es bildet sich salzsaures Ammoniak (Chlorammonium) und freie Salzsäure. — In Berührung mit blossem Wasser zersetzt sich der Chlorstickstoff theilweise in Salzsäure und Salpetersäure. Silberoxyd, Blei-

oxyd, Kupferoxyd u. s. f. entwickeln Stickgas, zugleich bildet sich salpetersaures Metalloxyd und Chlormetall.

Mit *Jod* bildet der Stickstoff eine ähnliche, feste Verbindung, die bei dem geringsten Stoss, beim Erhitzen, oft von selbst beim Trocknen, mit heftigem Knall in Stickgas und Jod sich zersetzt; in feuchtem Zustand verpufft sie nur bei starkem Stoss. — Der Jodstickstoff ist ein bräunlichschwarzes Pulver. Man erhält ihn schon beim blossen Uebergiessen von gepulvertem Jod mit Ammoniak, worauf nach einiger Zeit filtrirt wird; besser aber, indem man Alkohol mit Jod sättigt, und in die filtrirte Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Ammoniak giesst, oder indem man z. B. 1 Gran Jod mit Königswasser zusammenbringt, in welchem es sich bei gelindem Erwärmen als Chlorjod auflöst, die Flüssigkeit von dem überschüssigen Jod abgiesst und nun mit Ammoniak sättigt, wobei der Jodstickstoff als ein schwarzbraunes Pulver zu Boden fällt. In letzterem Fall scheint sich blos Chlorwasserstoff (Salzsäure) und Jodstickstoff (durch Zersetzung des Ammoniaks) zu bilden. — Merkwürdig ist es, dass der aus einer Auflösung des Jods in Alkohol durch Ammoniak niedergeschlagene Jodstickstoff weit weniger heftig detonirt, als der auf andere Weise dargestellte.

Eine Verbindung des Stickstoffs mit *Brom* ist noch nicht dargestellt.

5. Die Verbindung des Stickstoffs mit dem *Kohlenstoff*, das *Cyan*, bildet sich, wie bereits bemerkt wurde, dann, wenn Kohlenstoff und Stickstoff enthaltende organische Verbindungen auf stärkere oxydirte Salzbasen, namentlich Alkalien, bei höherer Temperatur einwirken; das Metall der letztern tritt dann mit dem Cyan zu einer den Chlormetallen u. s. f. analogen Verbindung zusammen. — Ich will zuerst den Zusammenhang aller Processe entwickeln, durch welche das Cyan selbst in isolirtem Zustand, seine Verbindung mit Wasserstoff zu Cyanwasserstoffsäure (Blausäure), und seine Ver-

bindungen mit Sauerstoff zu Sauerstoffsäuren erhalten werden können.

Wenn man Kali, gleichgültig ob reines oder kohlensaures, (denn die Kohlensäure entweicht, ohne irgend einen Einfluss auf den Process auszuüben) mit thierischen Substanzen, z. B. getrocknetem Blut, Horn, Fleisch u. s. f. glüht, bis keine flatternde Flamme mehr zum Vorschein kommt, so enthält die rückständige Masse Cyankalium, aber in einem sehr unreinen Zustand, zumal wenn man, wie dieses gewöhnlich der Fall ist, Pottasche, d. h. ein sehr unreines kohlensaures Kali angewendet hatte; namentlich ist dann das Cyankalium mit kohlensaurem, schwefelsaurem und phosphorsaurem Kali, mit Schwefelkalium und Chlorkalium verunreinigt, weil die Pottasche schwefelsaures und salzsaures Kali als Verunreinigung, und die thierische Substanz phosphorsaure Salze enthält, und ein Theil des schwefelsauren Kalis durch die Kohle in Schwefelkalium verwandelt wird. Diese Masse wird mit Wasser ausgezogen, wobei das Cyankalium, als blausaures Kali, nebst den verschiedenen andern Salzen im Wasser sich löst. Die so erhaltene Auflösung wird *Blutlauge* genannt, weil man zu ihrer Darstellung häufig getrocknetes Blut anwendet. Man sucht daher vor Allem, um die fremden Salze zu entfernen, die Blausäure mit einer solchen Basis zu verbinden, mit welcher nur sie, nicht aber die Säuren der fremden Salze, eine im Wasser oder in Säuren unauflösliche Verbindung eingeht. Hierzu werden am besten die beiden Oxyde des Eisens, das Eisenoxydul und Eisenoxyd benützt, welche mit der Blausäure eine im Wasser unauflösliche, und selbst durch verdünnte kalte Säuren nicht zersetzbare Doppelverbindung, das blausaure Eisenoxydoxydul (Berlinerblau) bilden. Diese Oxyde werden in Verbindung mit Schwefelsäure angewendet; man versetzt nemlich die Blutlauge mit einer Auflösung von käuflichem (kupferfreiem) Eisenvitriol, welcher ein aus schwe-

felsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Eisenoxyd bestehendes Doppelsalz ist. Die Cyanwasserstoffsäure des cyanwasserstoffsauren Kalis bildet mit dem Eisenoxydul und Eisenoxyd des Eisenvitriols eine unauflösliche Verbindung, während das Kali mit der Schwefelsäure zu einem im Wasser auflöslichen Salz sich vereinigt; zugleich aber zersetzt sich das kohlensaure Kali und das Schwefelkalium der Blutlauge mit einem entsprechenden Theil Eisenvitriols, es bildet sich unauflösliches kohlensaures Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat *), nebst unauflöslichem Schwefeleisen. Der Niederschlag hat daher keine blaue, sondern eine schmutzigbraune Farbe, und wird erst durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, welche das kohlensaure Eisenoxydul, das Eisenoxydhydrat und das Schwefeleisen zersetzt und auflöst, blau. Auf diese Weise erhält man also eine Verbindung von blausaurem Eisenoxydul mit blausaurem Eisenoxyd, oder, insofern die Existenz wasserstoffsaurer Salze nicht zugegeben wird, eine Verbindung von Eisencyanür mit Eisencyanid und Wasser. **) Diese Ver-

*) Das Eisenoxyd des Eisenvitriols ist nemlich nicht fähig, sich mit Kohlensäure zu verbinden, es wird daher durch das kohlensaure Kali als Eisenoxydhydrat niedergeschlagen, während die Kohlensäure entweicht. Das kohlensaure Eisenoxydul selbst wird übrigens in feuchtem Zustand an der Luft ebenfalls in entweichende Kohlensäure und in Eisenoxydhydrat zersetzt.

**) Das reine blausaure Eisenoxydoxydul wird bisweilen auch *Pariserblau* genannt, während man mit dem Namen *Berlinerblau* ein Gemeng dieser Verbindung mit Alaunerde bezeichnet. Dieses *gemeine Berlinerblau* wird dargestellt, indem man Blutlauge durch eine wässrige Lösung eines Gemenges von 1 Th. Eisenvitriol und 2 bis 4 Th. Alaun (schwefelsaures Alaunerde-Kali) fällt. Statt dass, ohne Zusatz von Alaun, kohlensaures Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat durch das kohlensaure Kali der Blutlauge niedergeschlagen werden, welche die blaue Farbe des Berlinerblaus nicht zum Vorschein

bindung würde beim Erhitzen kein reines Cyan geben, indem die Bestandtheile des Cyans und des Wassers sich gegenseitig zersetzen und sehr mannigfaltige Producte liefern würden; man sucht daher das Cyan des Berlinerblaus mit einem Metall in Verbindung zu bringen, welches dasselbe bei erhöhter Temperatur unzersetzt fahren lässt, wie dieses bei dem Cyanquecksilber wirklich der Fall ist. Man kocht zu diesem Ende Berlinerblau mit Quecksilberoxyd und Wasser; das Quecksilberoxyd entzieht den Oxyden des Eisens die Blausäure, es bildet sich blausaures Quecksilberoxyd, welches beim Abdampfen und Krystallisiren Cyanquecksilber gibt. Wird dieses Cyanquecksilber in völlig trockenem Zustand erhitzt, so zersetzt es sich in Cyangas und metallisches Quecksilber, wobei jedoch zu bemerken ist, dass je höher die Temperatur ist, bei welcher diese Zersetzung bewerkstelligt wird, eine um so grössere Menge von Cyangas in Stickgas

kommen lassen, wird, indem sich das Kali mit der Schwefelsäure der schwefelsauren Alaunerde des Alauns verbindet, weisse Alaunerde niedergeschlagen, welche die Farbe des Berlinerblaus blos heller macht. Der Alaun vertritt daher gewissermassen die Stelle der Säure bei der Bereitung des reinen Pariserblaus, indem er, wie diese, eine Beimengung von kohlensaurem Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat zu der blauen Verbindung verhindert. Aber auch hier wird, des Zusatzes von Alaun ungeachtet, durch das Schwefelkalium der Blutlauge, Schwefeleisen aus dem Eisenvitriol gefällt, welches durch seine schwarze Farbe die hellblaue Farbe des Berlinerblaus verdirbt. Dieses Schwefeleisen lässt sich jedoch leicht durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem lufthaltigem Wasser entfernen, indem es allmälig durch den Sauerstoff der dem Wasser beigemengten Luft zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt, und auf diese Weise in Wasser auflöslich gemacht und weggewaschen wird. — Dieses gemeine Berlinerblau lässt sich übrigens durch Digestion mit verdünnter Salzsäure, welche die beigemengte Alaunerde auflöst, in reines Berlinerblau (Pariserblau) verwandeln.

und zurückbleibende stickstoffhaltige Kohle zersetzt wird: *feuchtes* Cyanquecksilber zersetzt sich in Kohlensäure, Ammoniak, Blausäure und Quecksilber.

Das Cyangas ist ein farbloses, durchdringend riechendes, brennbares Gas, von 2.346 specif. Gewicht, welches sehr leicht, schon durch eine Temperatur von —18°, oder durch verstärkten Druck zu einer tropfbaren, farblosen, sehr dünnflüssigen Flüssigkeit, von 0.9 specif. Gewicht, zusammengedrückt werden kann. Hindurchschlagende elektrische Funken verwandeln das Cyangas, unter Abscheidung von Kohle, in Stickgas von unverändertem Umfang. Durch Verbrennen an der Luft wird es in kohlensaures Gas und Stickgas verwandelt. Ueber weissglühendes Eisen geleitet, zersetzt es sich in Stickgas und in Kohle, die theils mit dem Eisen sich verbindet und es spröde macht, theils dasselbe bedeckt. Ueber glühendes Kupferoxyd geleitet, verwandelt sich 1 Maass Cyangas in 2 Maasse kohlensaures Gas auf 1 Maass Stickgas.

Das Cyangas verbindet sich direct mit dem Wasserstoffgas nicht. Diese Verbindung lässt sich aber sehr leicht auf andere Weise hervorbringen. Die Auflösungen der Cyanmetalle in Wasser *kann* man als cyanwasserstoffsaure (blausaure) Salze betrachten; jedenfalls werden die Cyanmetalle durch gewisse Säuren in Cyanwasserstoffsäure und in eine Verbindung von Metalloxyd mit der zugesetzten Säure, oder von Metall mit dem Radical der zugesetzten Säure zersetzt, und auf diese Weise lässt sich namentlich aus Cyanquecksilber Blausäure darstellen.

In dieser Beziehung ist es aber sehr bemerkenswerth, dass das Cyanquecksilber durch keine einzige wasserhaltige *Sauerstoffsäure*, selbst nicht einmal durch erhitzte Salpetersäure zersetzbar ist, während es so leicht durch die *Wasserstoffsäuren*, namentlich durch Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und Hydrothionsäure, in Blausäure und Chlor-Jod- oder Schwefel-Quecksilber zersetzt wird. — Dieser Umstand

ist der Ansicht sehr günstig, dass das Cyanquecksilber *als solches*, nicht als blausaures Quecksilberoxyd, im Wasser sich löse; denn wäre letzteres der Fall, so sollte man denken, dass die flüchtige Blausäure leicht auch durch Sauerstoffsäuren aus ihrer Verbindung mit Quecksilberoxyd sollte ausgetrieben werden können, während es sehr begreiflich ist, dass, wenn das Cyanquecksilber als solches im Wasser sich löst, nur allein Wasserstoffsäuren, die blos ihre Bestandtheile gegen die des Cyanquecksilbers austauschen dürfen, ohne dass das mit einer so schwachen Affinität zum Sauerstoff begabte Quecksilber nöthig hat, sich durch den Sauerstoff des Wassers zu oxydiren, das Cyanquecksilber zu zersetzen vermögen. Man begreift dann wohl, wie es kommt, dass Verbindungen des Cyans mit leicht oxydirbaren Metallen allerdings auch durch Sauerstoffsäuren zersetzt werden, wie z. B. das mit Cyaneisen verbundene Cyankalium. — Man erhält ferner aus Cyanquecksilber Blausäure, wenn man in Wasser gelöstes Cyanquecksilber mit Eisenfeile (metallischem Eisen) und zugleich mit Schwefelsäure versetzt und destillirt, wobei man sich vorstellen kann, dass das durch Wasserzersetzung gebildete Eisenoxydul mit der Schwefelsäure sich verbinde, während der Wasserstoff des Wassers das Cyanquecksilber in Blausäure und metallisches Quecksilber zersetzt.

Aus dem Cyanquecksilber lässt sich die Blausäure auf die so eben angeführte Weise darstellen. Gewöhnlich bedient man sich aber hierzu der Wasserstoffsäuren, entweder der Salzsäure oder des Schwefelwasserstoffs (Hydrothionsäure). a) Man erhitzt gelinde in einer Retorte Cyanquecksilber mit wässriger Salzsäure, und lässt den sich entwickelnden blausauren Dampf durch eine Röhre gehen, welche gegen die Retorte zu mit Marmorstücken (kohlensaurem Kalk), ihrem übrigen Theil nach ($\frac{2}{3}$ von der ganzen Länge der Röhre) mit Chlorcalcium gefüllt ist. Die Röhre führt in eine mit Eis umgebene Vorlage. Der Kalk des kohlensauren Kalks soll sich mit der zugleich mit dem blausauren Dampf überdestillirenden Salzsäure verbinden und diese zurückhalten;

das Chlorcalcium aber den beigemengten Wasserdampf aufnehmen. — Indem die mit der Blausäure zugleich überdestillirende Salzsäure mit dem Kalk des kohlensauren Kalks sich verbindet, entwickelt sie aus demselben kohlensaures Gas, welches sich dem blausauren Dampf beimengt und die Verdichtung desselben zu tropfbar-flüssiger Blausäure in hohem Grade erschwert; man nimmt daher weniger Salzsäure, als zu der Zersetzung des Cyanquecksilbers erfordert wird, um das Ueberdestilliren freier Salzsäure möglichst zu verhindern. — b) Man leitet langsam sich entwickelndes Schwefelwasserstoffgas durch eine mit gepulvertem Cyanquecksilber gefüllte Röhre, die mit einer stark erkalteten Vorlage verbunden ist; es bildet sich Blausäure und Schwefelquecksilber. Man unterbricht den Process, sobald unzersetztes Schwefelwasserstoffgas übergeht, was sich an dem Geruch erkennen lässt; der letzte Theil der Röhre kann auch, um eine Verunreinigung mit Schwefelwasserstoff zu vermeiden, kohlensaures Bleioxyd enthalten, welches denselben in Wasser und Schwefelblei zersetzt.

Durch diese beiden Methoden erhält man tropfbar-flüssige *wasserfreie* Blausäure, welche mit dem zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichteten salzsauren Gas zu vergleichen ist. Man kann übrigens diese wasserfreie Säure auch aus wässriger Blausäure darstellen, indem man z. B. die wässrige Säure, wie man sie aus einer Auflösung von Cyanquecksilber in Wasser, Schwefelsäure und metallischem Eisen durch Destillation erhält, in der Kälte mit gepulvertem Chlorcalcium versetzt und damit schüttelt; das Chlorcalcium verbindet sich mit dem Wasser der Säure zu einer Flüssigkeit, über welcher die wasserfreie Blausäure als eigene Schicht sich befindet, welche abgegossen werden kann, und die so oft mit frischem Chlorcalcium zusammengebracht wird, als dieses noch feucht wird. — Die Blausäure ist in ihrem wasserfreien Zustand eine wasserhelle Flüssigkeit, leichter als Wasser (von 0.7 specif. Gewicht), äusserst flüchtig, (siedet schon bei +26.5°), gefriert bei —15° zu einer kry-

stallinisch-fasrigen Masse, hat einen starken Geruch nach bitteren Mandeln, einen eigenthümlichen, bitteren, scharfen Geschmak, und tödtet schon in sehr kleiner Menge. Sie röthet blaues Lacmus, die Farbe verschwindet aber mit dem Verdampfen der Säure. Diese wasserfreie Blausäure zersetzt sich, auch wenn Luft und Licht vollkommen abgehalten werden, sehr bald; sie wird dick und dunkelbraun, es bildet sich dabei blausaures Ammoniak, und die dunkelbraune Substanz, welche sich ausscheidet, ist eine stickstoffhaltige Kohle. Diese Zersetzung, die bei wasserfreier Blausäure bisweilen schon nach einer Stunde, oft aber erst nach mehreren Tagen, ja sogar Monaten, eintritt, erfolgt auch bei einer mit Wasser oder Weingeist verdünnten Blausäure, aber um so weniger leicht, je mehr Wasser oder Weingeist beigemischt ist; Weingeist schützt sie besser als Wasser gegen Zersetzung. Gegenwart eines Alkalis scheint die Zersetzung in hohem Grade zu beschleunigen, welche offenbar durch die Zusammengesetztheit des Radicals der Blausäure bedingt ist, ungeachtet diese Zusammengesetztheit nicht die einzige Ursache der leichten Zersetzbarkeit seyn kann, wie wir später sehen werden. Von denjenigen Verhältnissen der Blausäure, welche Aufschluss über ihre Zusammensetzung geben, führe ich hier nur einige der wichtigsten an. a) Phosphor lässt sich in blausaurem Dampf unverändert verflüchtigen. Da der Phosphor so begierig mit Sauerstoff sich verbindet, so wird durch dieses Verhalten die Abwesenheit des Sauerstoffs in der Blausäure erwiesen. b) Leitet man blausauren Dampf durch eine, feinen Eisendraht enthaltende, glühende Porzellanröhre, so erhält man ein Gemeng von gleichen Maassen Stickgas und Wasserstoffgas; das Eisen ist durch Verbindung mit Kohle spröde geworden, und auch mit Kohle mechanisch überzogen. Würde die Blausäure Sauerstoff enthalten, so müsste dieser bei dem Eisen zu suchen seyn; aber dieses entwickelt (wenn man die mit demselben ver-

bundene Kohle in Rechnung bringt) mit Säuren ebenso viel Wasserstoffgas, wie metallisches Eisen, und kann daher keinen Sauerstoff aus der Blausäure aufgenommen haben. c) Leitet man blausauren Dampf durch eine mit Kupferoxyd gefüllte, glühende Porzellanröhre, so verbindet sich der Wasserstoff und Kohlenstoff der Säure mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser und Kohlensäure, und man erhält, gerade wie bei der ähnlichen Zersetzung des Cyans, 2 Maasse kohlensaures Gas auf 1 Maass Stickgas. — Aus n°. b. erfährt man die relative Menge des Stickstoffs und Wasserstoffs, aus n°. c. die des Stickstoffs und Kohlenstoffs, und aus n°. a. und b. erhellt die Abwesenheit des Sauerstoffs in der Blausäure. d) Kalium in blausaurem Dampf erhitzt, verwandelt sich in Cyankalium unter Abscheidung von Wasserstoffgas. e) Blausäure verwandelt sich mit Quecksilberoxyd in Wasser und Cyanquecksilber.

Ich habe nun gezeigt, wie aus der Blutlauge Berlinerblau, aus diesem Cyanquecksilber, aus Cyanquecksilber Cyan und Blausäure erhalten werden kann. Bevor ich die weiteren Verbindungen des Cyans betrachte, will ich zeigen, wie man durch eine Modification der angegebenen Processe dieselben Verbindungen auf einem andern Weg erhalten kann. — Durch Glühen von stickstoffhaltigen organischen Substanzen mit kohlensaurem Kali erhält man, wie schon bemerkt wurde, Cyankalium, gemengt mit verschiedenen anderen Salzen, zumal wenn das kohlensaure Kali unrein war. Die Auflösung des Cyankaliums in Wasser zersetzt sich schon beim Abdampfen, durch die Elemente des Wassers, welches zugleich zersetzt wird, in Kohlensäure, Ammoniak und Kali. Das so leicht zersetzbare Cyankalium erhält aber durch seine Verbindung mit andern Cyanmetallen einen weit festeren Bestand; glüht man daher solche stickstoffhaltige organische Substanzen mit kohlensaurem Kali in Gefässen von Eisen, oder setzt man, was noch besser ist, metal-

lisches

lisches Eisen (Eisenfeile) zu, so erhält man eine Verbindung von Cyankalium mit Cyaneisen, die in Verbindung mit Wasser in citrongelben, bei der gewöhnlichen Temperatur luftbeständigen Krystallen anschiesst, welche im Handel unter dem Namen: *Blutlaugensalz*, *blausaures Eisenkali* vorkommen. Aus diesem Salz lässt sich Blausäure, Berlinerblau und Cyanquecksilber darstellen. Destillirt man nemlich Cyaneisenkalium mit verdünnter Schwefelsäure, so wird blos das Cyankalium, nicht das Cyaneisen zersetzt, es bildet sich schwefelsaures Kali und wässrige Blausäure, welche überdestillirt, während unzersetztes Cyaneisen zurückbleibt. Aus dieser wässrigen Blausäure kann man durch Schütteln mit Chlorcalcium wasserfreie Säure, so wie durch Sättigung der Säure mit Quecksilberoxyd, Abdampfen und Krystallisiren, Cyanquecksilber darstellen. Wird die Auflösung eines Eisenoxydsalzes, z. B. salzsaures Eisenoxyd, mit einer Auflösung des Cyaneisenkaliums versetzt, so fällt Berlinerblau nieder, indem das Cyankalium mit dem salzsauren Eisenoxyd (Eisenchlorid) in Eisencyanid und Chlorkalium sich zersetzt, dieses Eisencyanid aber mit dem Eisencyanür des Cyaneisenkaliums zu Berlinerblau sich verbindet u. s. w.

Die übrigen Verbindungen des Cyans gehen nun aus dem Cyan selbst, und den bereits angeführten Verbindungen desselben hervor. Ich betrachte zuerst die Verbindung des Cyans mit *Sauerstoff*.

Da das Cyan, wie schon aus dem bisher Gesagten sich ergibt, eine grosse Analogie mit dem Chlor hat, so lässt sich erwarten, dass es auch mit Sauerstoff werde verbunden werden können durch Processe, welche denen ähnlich sind, durch welche das Chlor mit dem Sauerstoff verbunden werden kann. In dieser Beziehung ist zu bemerken, dass während das Chlor mit dem Wasserstoff eine innigere, stabilere Verbindung eingeht, als mit dem Sauerstoff, der umgekehrte Fall bei dem Cyan statt findet, dessen sauerstoffsaure Sal-

ze, wenigstens bei Abwesenheit von Wasser, der zersetzenden Einwirkung der Hitze in hohem Grade widerstehen, in welcher Hinsicht also das Cyan mehr dem Schwefel, als dem Chlor analog erscheint. Wirklich bildet sich auch, wenn man Cyangas in ein in Wasser gelöstes Alkali leitet, Cyanmetall und cyansaures Alkali; nur entstehen noch ausserdem andere Producte, namentlich Ammoniak, Kohlensäure, und eine theils gelöst bleibende und die Flüssigkeit braun färbende, theils sich absetzende Verbindung von Stickstoff und Kohlenstoff, weil das Cyan in Berührung mit Wasser so geneigt ist, sich zu zersetzen. So erhält man z. B. cyansauren Baryt, wenn man Cyangas in Barytwasser leitet, das gebildete Cyanbaryum (blausauren Baryt) durch hindurchgeleitetes kohlensaures Gas (welches nur mit dem an die schwache Blausäure, nicht mit dem an die Cyansäure gebundenen Baryt sich verbindet) zersetzt, hierauf den cyansauren Baryt durch Alkohol niederschlägt. Da jedoch mehrere cyansaure Salze eine höhere Temperatur aushalten, ohne zersetzt zu werden, so lässt sich z. B. cyansaures Kali viel einfacher aus Cyaneisenkalium (das, wenn es krystallisirt und somit wasserhaltig ist, zuvor durch mässiges Erwärmen von seinem Wassergehalt befreit wird) darstellen, welches mit Mangansuperoxyd mässig erhitzt wird. Hierbei wird das Cyankalium durch den Sauerstoff des Superoxyds in cyansaures Kali verwandelt, gerade wie Schwefelkalium auf ähnliche Weise behandelt, zu schwefelsaurem Kali sich oxydiren würde; bei stärkerer Hitze würde allerdings das Cyan des Cyankaliums durch den Sauerstoff des Superoxyds, welches nun zu Oxydul reducirt würde, in Stickgas und kohlensaures Gas zersetzt und somit kein cyansaures Kali erhalten werden. Man kocht die erhaltene Masse mit Weingeist von 0.86 specif. Gewicht so lange aus, als sich beim Erkalten cyansaures Kali daraus ausscheidet. Aus dem cyansauren Kali lassen sich die im Wasser unauf-

löslichen oder schwerauflöslichen cyansauren Salze, namentlich cyansaures Bleioxyd und Silberoxyd darstellen, indem man in wässriges essigsaures Bleioxyd oder salpetersaures Silberoxyd eine Auflösung von cyansaurem Kali giesst.

Wenn nun aber gleich die Cyansäure in ihrer Verbindung mit Salzbasen eine bedeutende Stabilität besitzt, so wird sie dagegen in Berührung mit Wasser doch sehr schnell zersetzt, offenbar desswegen, weil sie so zusammengesetzt ist, dass wenn ihr Stickstoff mit dem Wasserstoff des Wassers zu Ammoniak sich verbindet, der aus dem Wasser frei werdende Sauerstoff genau hinreicht, mit dem Kohlenstoff und Sauerstoff der Cyansäure, Kohlensäure zu bilden, so dass bei dieser Zersetzung saures kohlensaures Ammoniak entsteht.

Bevor ich von der Darstellung der Cyansäure in isolirtem Zustand spreche, muss ich gewisser Verhältnisse dieser Säure erwähnen, die das grösste Interesse darbieten.

Wenn man cyansaures Silberoxyd mit wässrigem Salmiak (chlorwasserstoffsaurem Ammoniak) übergiesst, so bildet sich unauflösliches Chlorsilber und im Wasser gelöstes cyansaures Ammoniak. Dieselbe Verbindung kann auch aus cyansaurem Bleioxyd, welches man durch wässriges Ammoniak zersetzt, so wie aus einer Auflösung von Cyangas in Wasser erhalten werden, in welch' letzterem Fall sie durch eine Zersetzung des Wassers und des Cyans gebildet wird. Diese Verbindung ist *unter gewissen Umständen* ein wirkliches Salz, aus Cyansäure und Ammoniak bestehend; sie kann nicht blos, wie ich später zeigen werde, in fester Form, sondern auch in wässriger Lösung bestehen, denn sie entwickelt mit Kali Ammoniak, und gibt mit essigsaurem Blei einen Niederschlag von cyansaurem Bleioxyd. Wird aber die wässrige Lösung des cyansauren Ammoniaks *in der Wärme* abgedampft, so hört die Verbindung allmälig auf, ein Salz zu seyn, und verwandelt sich in *Harnstoff*: jetzt

entwickelt Kali nicht mehr Ammoniak, und Bleisalze schlagen nicht mehr cyansaures Bleioxyd nieder.

Der Harnstoff ist ein Körper, von dem man früher nicht geahnt hatte, dass es je gelingen würde, ihn künstlich aus Verbindungen darzustellen, die ohne alle Mitwirkung des organischen Processes entstehen können. Ich werde aber später zeigen, dass nicht blos das Ammoniak, (was ich bereits erwähnt habe) sondern auch die Blausäure, mithin auch das Cyan und die Cyansäure aus Substanzen gebildet werden *können*, bei deren Entstehung die Lebenskraft auf keine Weise im Spiel war. Der Harnstoff ist ein Hauptbestandtheil des Harns der meisten Thiere; ich übergehe hier die Beschreibung der Methoden, durch welche man diesen Körper aus dem menschlichen Harn rein darstellt und bemerke blos, dass man ihn aus dem Harn des Löwen oder Tigers, durch Abdampfen und Behandlung des Rückstandes mit Alkohol, welcher den Harnstoff auflöst, ziemlich rein erhält. — Es ist ein farbloser, durchsichtiger, in vierseitigen Säulen krystallisirender, geruchloser Körper, von kühlendem, scharfem Geschmak, ohne alle Reaction auf Pflanzenfarben.

Der Harnstoff besteht aus Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff in solchen Verhältnissen, dass man ihn betrachten kann als bestehend aus cyansaurem Ammoniak, mit so viel Wasser verbunden, dass der Wasserstoff dieses Wassers das Ammoniak in Ammonium verwandeln würde. Es wäre aber unrichtig, wenn man sagen wollte, der Harnstoff *sey* wasserhaltiges cyansaures Ammoniak, denn im Harnstoff lässt sich weder Cyansäure noch Ammoniak, unmittelbar mehr erkennen, vielmehr muss man sich vorstellen, dass das wasserhaltige cyansaure Ammoniak dadurch in Harnstoff sich *verwandle*, dass die drei binären Verbindungen, die Cyansäure, das Ammoniak, und das Wasser, welche, obgleich miteinander verbunden, ihre Individua-

lität dennoch in dieser Verbindung behaupten, diese Individualität verlieren, indem sie sich durch die Einwirkung einer mässigen Wärme zu einem quaternär zusammengesetzten Individuum, dem Harnstoff, vereinigen, der keine salzartige Natur hat, insofern weder Cyansäure noch Ammoniak in demselben sich erkennen lassen. — Es könnten eine Menge anderer Fälle angeführt werden, die auf ähnliche Weise zu beurtheilen sind. So verwandelt sich Stärkmehl in Zucker, wenn man es mit Wasser und Schwefelsäure kocht; das Stärkmehl nimmt dabei blos die Bestandtheile des Wassers, und nichts von der Schwefelsäure auf; man sagt desswegen aber nicht, der Zucker *bestehe* aus Stärkmehl und Wasser, sondern man hat sich vorzustellen, die Elemente des hinzugetretenen Wassers bilden mit den Elementen des Stärkmehls, nemlich mit Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, eine neue ternäre Zusammensetzung. Ebensowenig sagt man, der Zucker bestehe aus Alkohol und Kohlensäure, weil er sich bei der Gährung in Alkohol und Kohlensäure zersetzt u. s. f.

Die Art der Zersetzungen, welche der Harnstoff durch höhere Temperatur erleidet, ist im höchsten Grade merkwürdig. Erhitzt man denselben in einer Retorte mässig, so entwickelt sich reines, (nicht mit Kohlensäure verbundenes) Ammoniak, es sublimirt sich etwas cyansaures Ammoniak, und es bleibt eine Säure zurück, von welcher man früher geglaubt hatte, dass sie mehr Sauerstoff, als die Cyansäure enthalte; man hatte sich daher veranlasst gefunden, dieser Säure den Namen Cyansäure zu geben, und den Namen der früheren Cyansäure mit dem Namen cyanige Säure zu vertauschen. Spätere Untersuchungen haben nun aber gezeigt, dass diese vermeintliche sauerstoffreichere Säure zwar allerdings mehr Sauerstoff enthält, als die Cyansäure, dass sie aber zugleich so viel Wasserstoff mit sich verbunden hat, als erfordert wird, um diesen überschüssigen Sauerstoff in Wasser zu verwandeln; kurz: man hat gefunden, dass diese Säure, sofern blos ihre elementare Zusammen-

setzung berücksichtigt wird, als wasserhaltige Cyansäure betrachtet werden kann. Sie ist aber desswegen keine wasserhaltige Cyansäure, sondern eine quaternäre Verbindung von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, denn sie löst sich in kochender Schwefelsäure, welche eine so grosse Affinität zum Wasser hat, auf, ohne dass ihr Wasser entzogen wird, und in ihren Verbindungen mit Salzbasen findet man den ganzen Wassergehalt der Säure wieder. Da die relative Menge des Stickstoffs und Kohlenstoffs in dieser Säure dieselbe ist, wie im Cyan, und da sie so leicht aus Harnstoff erhalten wird, so hat man ihr den Namen *Cyanursäure* gegeben.

Eine mässige Hitze zersetzt also den Harnstoff in Ammoniak, wenig cyansaures Ammoniak und in Cyanursäure. Erhitzt man den Harnstoff nur so lange, bis Cyanursäure anfängt sich abzuscheiden, und lässt ihn dann erkalten, so besteht der Rückstand aus cyanursaurem Ammoniak und enthält, ausser etwas unzersetztem Harnstoff, keine andere Verbindung. Bei fernerem Erhitzen zersetzt sich das cyanursaure Ammoniak in Ammoniak, welches entweicht, und in zurückbleibende Cyanursäure, die aber immer noch eine gewisse Menge von Ammoniak zurückhält. Man erhält die Cyanursäure rein, wenn man diesen Rückstand in heissem Vitriolöl auflöst, und so lange tropfenweise Salpetersäure zugiesst, bis alles Aufbrausen aufgehört und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Das erkaltete Vitriolöl wird dann mit Wasser vermischt, wodurch die Cyanursäure als ein blendend weisses krystallinisches Pulver niedergeschlagen wird. Die krystallisirte Cyanursäure enthält eine gewisse Menge Wasser, welche sie schon an der Luft verliert, wobei sie zu einem weissen Pulver zerfällt.

Die Bildung der so eben angegebenen Producte, welche der Harnstoff bei seiner Zersetzung durch mässige Hitze liefert, erklärt sich erst vollkommen genügend durch die Zer-

setzung, welche die Cyanursäure selbst, bei Einwirkung einer noch höheren Temperatur erleidet. Wenn man reine, von ihrem Krystallwasser durch mässiges Erhitzen völlig befreite Cyanursäure in einer mit einer stark erkälteten Vorlage verbundenen Retorte nach und nach, zuletzt bis zum anfangenden Glühen, erhitzt, so destillirt eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit über, die nichts anderes ist als *wasserhaltige Cyansäure*; in der Retorte bleibt *nichts* zurück. Da bei dieser Zersetzung kein anderes, namentlich kein gasförmiges Product sich bildet, da ferner die Cyanursäure sich von der Cyansäure blos durch einen grösseren Sauerstoffgehalt und durch einen Wasserstoffgehalt, der mit diesem überschüssigen Sauerstoff Wasser zu bilden vermag, unterscheidet, so *muss* diese Cyansäure *wasserhaltige* Cyansäure seyn. Diese Säure ist durch einen höchst durchdringenden, stechenden, der concentrirten Essigsäure ähnlichen Geruch ausgezeichnet, sie reitzt die Augen zu starkem Thränen und verursacht an den Händen ein heftiges Beissen. Sie reagirt auf Lacmus stark sauer, und ist sehr flüchtig. Ihr Dampf lässt sich nicht entzünden. Mit Wasser zersetzt sie sich, wie schon angeführt wurde, sogleich in saures kohlensaures Ammoniak.

Wenn also Harnstoff, dessen elementare Zusammensetzung so beschaffen ist, dass man ihn als cyanursaures Ammoniak, oder als wasserhaltiges cyansaures Ammoniak betrachten kann, durch mässige Hitze zersetzt wird, so bildet sich zuerst cyanursaures Ammoniak, das sich allmälig in Cyanursäure und Ammoniak zersetzt. Ein kleiner Theil dieser Cyanursäure zersetzt sich dabei in wasserhaltige Cyansäure, die mit dem sich entwickelnden Ammoniak ein Sublimat von wasserhaltigem cyansaurem Ammoniak bildet. Eine stärkere Hitze zersetzt die Cyanursäure gänzlich in wasserhaltige Cyansäure, und diese, mit dem durch die Zersetzung des Harnstoffs gebildeten Ammoniak verbunden, würde, wenn man Wasser zusetzte, und die Flüssigkeit in der

Wärme abdampfte, den Harnstoff wieder erzeugen, aus dessen Zersetzung Ammoniak und Cyanursäure, oder Ammoniak und wasserhaltige Cyansäure entstanden waren.

Das merkwürdigste Verhalten zeigt aber diese wasserhaltige Cyansäure selbst. Wenn man das Gefäss, in welchem sie sich condensirt hat, aus der Kältemischung herausnimmt, so wird die Säure, sobald das Gefäss die gewöhnliche Temperatur der Luft anzunehmen anfängt, trübe, milchig, sie fängt an zu kochen, verdickt sich breiartig, erwärmt sich dabei bedeutend von selbst, und es entstehen in der breiartig gewordenen Masse hintereinander äusserst heftige Explosionen. Die Säure findet man hierauf in eine trockene, feste, geruchlose, schneeweisse, in Wasser und Säuren unauflösliche Substanz verwandelt. Auch wenn die Säure in einem verschlossenen Glase in Eis von 0° Temp. stehen gelassen wird, erleidet sie dieselbe Veränderung, jedoch ohne Explosionen. Diese Metamorphose der wasserhaltigen Cyansäure, welche sich in wenigen Minuten vollendet, geht ohne den Zutritt der Luft vor sich, es entwickelt sich dabei kein Gas, es wird überhaupt kein anderes Product gebildet, als diese unauflösliche, weisse Substanz. Da sonach die Cyanursäure bei ihrer Destillation in wasserhaltige Cyansäure, und diese von selbst in die weisse, unlösliche Substanz sich verwandelt, so folgt schon hieraus, dass die elementare Zusammensetzung der weissen unlöslichen Substanz, mit der der Cyanursäure identisch seyn müsse. Dieses wird auch durch die Analyse wirklich bestätigt. Man hat daher dieser unlöslichen Substanz, in welche sich die wässrige Cyansäure von selbst metamorphosirt, den Namen: *unlösliche Cyanursäure* gegeben. Sie unterscheidet sich von der Cyanursäure besonders durch ihre Unauflöslichkeit in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure, so wie durch ihr Verhalten zu Vitriolöl, durch welches sie, wenn sie gelinde damit erhitzt wird, in sich entwickelndes kohlensau-

res Gas und in Ammoniak, das mit der Schwefelsäure sich verbindet, zersetzt wird. Mit Kali bildet sie übrigens ganz dasselbe Salz, wie die Cyanursäure, auch verwandelt sie sich, wie diese, bei der Destillation in wasserhaltige Cyansäure. — Demnach würde die Cyanursäure durch Destillation in wasserhaltige Cyansäure, diese durch eine freiwillige Metamorphose in unlösliche Cyanursäure, und die unlösliche Cyanursäure dadurch, dass man sie an eine Basis binden und aus dieser Verbindung wieder ausscheiden würde, in gewöhnliche, lösliche Cyanursäure verwandelt werden können. — Es gibt mehrere andere Fälle der Art, wo Körper bei ganz gleicher elementarer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen, und ich werde später, des Interesses wegen, das dieser Gegenstand in so hohem Maasse verdient, die hierauf sich beziehenden Thatsachen in einem eigenen Abschnitt zusammenstellen.

Die unlösliche Cyanursäure bildet sich auch schon bei der Destillation der löslichen Cyanursäure, während die hiebei gebildete wasserhaltige Cyansäure in dem nicht unter 0° abgekühlten Retortenhals sich verdichtet; auch erhält man sie beim Zusammenreiben von krystallisirter Oxalsäure mit cyansaurem Kali, wobei die frei werdende Cyansäure mit dem Wasser der Oxalsäure in diese unlösliche Cyanursäure sich metamorphosirt.

Des Zusammenhanges wegen muss ich hier noch der Harnsäure erwähnen. Diese Säure findet sich in dem menschlichen Harn, aus welchem sie sich beim Erkalten absetzt; auch macht sie den Hauptbestandtheil einiger Harnsteinarten aus. In besonders grosser Menge kommt sie in dem Harn der Vögel (namentlich solcher, die sich von stickstoffhaltigen Substanzen nähren) und der Amphibien, Schlangen, Schildkröten u. s. f. vor. Man stellt sie am besten aus dem Harn (den sogenannten Excrementen) grösserer Schlangen dar. Diese Excremente bestehen fast blos aus saurem harnsaurem Ammoniak. Man kocht sie mit Alkohol aus, welcher etwaige Ver-

unreinigungen auflöst und entfernt, wäscht sie hierauf so lange mit kaltem Wasser aus, als dieses sich färbt, kocht hierauf mit Wasser, dem man so lange kaustisches Kali zusetzt, bis alles aufgelöst ist, worauf aus der heiss filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten sehr reines harnsaures Kali sich ausscheidet, das mit kaltem Wasser ausgewaschen und ausgepresst, hierauf in kochendem Wasser gelöst und in Salzsäure gegossen wird. Die Salzsäure verbindet sich mit dem Kali, und die Harnsäure fällt zuerst gallertartig nieder, verwandelt sich aber bald in kleine glänzende, weisse Schuppen, die man mit verdünnter Salzsäure auskocht und dann mit kaltem Wasser auswascht. — Die Harnsäure ist geschmak- und geruchlos, löst sich in kaltem Wasser kaum auf, in etwas grösserer Menge in kochendem. Sie röthet nasses Lacmuspapier. Bei der Destillation zersetzt sie sich, ohne ein flüssiges Product zu bilden, in viel blausauren Dampf, in ein Sublimat von Harnstoff, und in zurückbleibende Kohle. Offenbar wird hier der Harnstoff aus wasserhaltiger Cyansäure und Ammoniak gebildet, welche sich zu gleicher Zeit bei der Zersetzung der Harnsäure entwickeln; auch ist das Sublimat anfangs weich, erhärtet aber bald. Je nachdem daher die Operation geleitet wird, kann statt des Harnstoffs Cyanursäure erhalten werden: denn wenn die Stelle des Apparats, an welcher der Harnstoff sich abgesetzt hat, stärker erhitzt wird, so zersetzt sich dieser in Ammoniak und Cyanursäure. Die ehmals sogenannte *brenzliche Harnsäure* ist nichts anderes als Cyanursäure.

Eine mit der Cyansäure hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung vollkommen übereinstimmende, in Absicht auf Eigenschaften aber von ihr sehr wesentlich sich unterscheidende Säure ist die *Knallsäure*, die demnach als eine Verbindung von Cyan mit Sauerstoff, in demselben Verhältniss, wie in der Cyansäure, betrachtet werden muss. Während die Cyansäure unmittelbar aus Cyan hervorgehen

kann, wenn dieses auf in Wasser gelöste oxydirte Salzbasen einwirkt, so wird dagegen die Knallsäure auf diesem Wege nicht erhalten, vielmehr bildet sich diese Säure blos dann, wenn die in verschiedenen Verbindungen sich befindenden Elemente derselben mit einer oxydirten Basis in Berührung kommen, mit welcher die zu bildende Knallsäure ein unlösliches Salz bildet. Wenn man salpetersaures Silberoxyd oder salpetersaures Quecksilberoxydul in sehr wenig Salpetersäure auflöst, und zu dieser Auflösung Alkohol, und nachher rauchende Salpetersäure setzt, so findet bei gelinder Erwärmung eine sehr starke Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol statt, es entsteht ein heftiges Aufbrausen, und es scheidet sich ein krystallinisches Pulver — knallsaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul — aus. Ist die Einwirkung zu heftig, droht die Flüssigkeit überzulaufen, so setzt man kalten Alkohol zu, um das Kochen der Flüssigkeit zu mässigen. Wegen der grossen Gefahr, welche durch die so leicht erfolgende gewaltsame Detonation dieser Präparate herbeigeführt wird, stellt man sie am besten nur in kleiner Menge dar. Man löst z. B. 2 Gran Silber, oder $3\frac{1}{3}$ Gran Quecksilber in 20 Gran Salpetersäure von 1.36 bis 1.38 specif. Gewicht auf, setzt, wenn die Auflösung erkaltet ist, 27 Gr. Weingeist von 0.85 specif. Gew. zu, worauf das Gemenge auf einer Sandkapelle bis zum anfangenden Kochen erhitzt, und dann, so wie sich die Flüssigkeit zu trüben anfängt, von der Kapelle weggenommen wird. Da das Kochen nun von selbst fortfährt, und die Flüssigkeit leicht überkochen und beim Eintrocknen Explosionen verursachen würde, so setzt man nach und nach, um das Kochen zu mässigen, noch einmal so viel kalten Weingeist im Ganzen zu, als man zuerst genommen hatte. Man nimmt das knallsaure Salz auf ein Filter, wäscht es mit destillirtem Wasser, und kann hierauf das noch nasse Filter in mehrere Stücke zerreissen. — Die Salpetersäure liefert den Stickstoff, und der aus Sauerstoff,

Wasserstoff und Kohlenstoff bestehende Alkohol, den Kohlenstoff zur Bildung des Cyans der Knallsäure; den Sauerstoff liefert wahrscheinlich ebenfalls die Salpetersäure, vielleicht Salpetersäure und Alkohol mit einander.

Die Knallsäure lässt sich nicht isolirt darstellen, aber von einer Basis auf andere übertragen, wobei gewöhnlich Doppelsalze mit 2 Basen gebildet werden. Wenn man z. B. knallsaures Silberoxyd mit Wasser anrührt und ein Metall hineinstellt, das eine grössere Affinität zum Sauerstoff hat, als das Silber, z. B. Zink, Eisen, so wird ein Theil des Silbers metallisch ausgeschieden, und es bildet sich ein Doppelsalz aus knallsaurem Silberoxyd und knallsaurem Zinkoxyd. Ebenso, wenn man zu knallsaurem Silberoxyd ein in Wasser gelöstes Alkali bringt, so bildet sich, unter Ausscheidung der Hälfte des Silberoxyds, ein leicht lösliches Doppelsalz aus knallsaurem Alkali und knallsaurem Silberoxyd. — Mehrere knallsaure Salze detoniren durch wenig erhöhte Temperatur, durch gelindes Reiben, Druck u. s. f., oft sogar in feuchtem Zustand, sehr heftig, indem sie zersetzt, und Stickgas und Kohlenoxydgas aus ihnen entwickelt wird. Es scheint aber, dass nur diejenigen knallsauren Salze knallen, welche ein leicht reducirbares Oxyd enthalten; z. B. knallsaures Silberoxyd - Zinkoxyd knallt, nicht aber knallsaures Baryt - Zinkoxyd. Versucht man die Knallsäure aus ihren Verbindungen durch Sauerstoffsäuren auszuscheiden, so zersetzt sie sich in Cyanwasserstoffsäure, Ammoniak und Kohlensäure, indem zugleich Wasser zersetzt wird; ist die Säure, welche die Knallsäure austreiben soll, eine Wasserstoffsäure, so bildet sich Cyanwasserstoffsäure, und eine eigenthümliche, nicht genauer untersuchte Verbindung des Radicals der Wasserstoffsäure mit Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Die Cyansäure der cyansauren Salze zersetzt sich in beiden Fällen blos in Kohlensäure und Ammoniak, *ohne dass Cyanwasserstoffsäure ge-*

bildet wird. Die meisten knallsauren Salze detoniren durch wenig erhöhte Temperatur, während die entsprechenden cyansauren Salze, wenn sie überhaupt eine Zersetzung erleiden, sich ganz ruhig zersetzen; bei der Zersetzung der knallsauren Salze durch Säuren bildet sich Blausäure, was bei der Zersetzung der cyansauren Salze nie der Fall ist: und doch ist die elementare Zusammensetzung des knallsauren Silberoxyds z. B., ganz dieselbe, wie die des cyansauren Silberoxyds. Es scheint übrigens, dass sich die Knallsäure in Cyansäure metamorphosiren könne. Wenn man nemlich durch in Wasser vertheiltes knallsaures Silberoxyd Schwefelwasserstoffgas leitet, so jedoch, dass nicht alles Salz zersetzt wird, so nimmt die Flüssigkeit den stechenden Geruch der Cyansäure an, gerade wie wenn cyansaures Silberoxyd auf dieselbe Weise behandelt wird. Hier scheint ein Theil des knallsauren Silberoxyds durch den Schwefelwasserstoff in Cyansäure, Schwefelsilber und Wasser zersetzt zu werden. — Von den knallsauren Salzen können nur das knallsaure Silberoxyd und Quecksilberoxydul auf die oben angegebene Weise dargestellt werden, weil sie, als unauflösliche Salze, der zersetzenden Einwirkung der Salpetersäure widerstehen.

Verbindungen des Cyans mit Chlor, Brom, Jod.

Mit *Chlor* scheint sich das Cyan in zwei Verhältnissen zu verbinden. *Cyanchlorür* erhält man, wenn man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche Cyanquecksilber bringt, und die Flasche nun einen halben Tag im Dunklen stehen lässt. Es bildet sich Chlorquecksilber und Chlorcyan. Das Cyanchlorür ist bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmig, bei — 12° tropfbar-flüssig, bei — 15° fest und krystallisirt. Das Gas hat einen unerträglichen Geruch, und erregt heftiges Thränen. Löst sich sehr leicht im Wasser; die gesättigte Auflösung entwickelt, zuerst mit Kali, dann mit einer Säure versetzt, kohlensaures Gas, und die Flüssigkeit

hält jetzt Ammoniak. Es scheint sich daher salzsaures und cyansaures Kali zu bilden, welches letztere Salz, durch Zersetzung der Cyansäure, die Kohlensäure und das Ammoniak liefert. — *Cyanchlorid* soll sich bilden, wenn man eine mit Chlorgas gefüllte, und etwas wasserfreie Blausäure enthaltende Flasche dem Sonnenlicht aussetzt. Es bildet sich Chlorwasserstoff und Cyanchlorid (?), das sich an den Wänden der Flasche absetzt, in Wasser unauflöslich ist, aber in Alkohol sich löst, und daraus durch Wasser gefällt werden kann. Wird durch kochendes Wasser in Salzsäure und Cyanursäure zersetzt. — Man hatte früher angegeben, dass sich bei der Zersetzung dieses Chlorcyans durch Wasser, eine sauerstoffreichere Säure des Cyans, als die Cyansäure, bilde. Spätere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass dieses nicht der Fall ist, sondern dass Cyanursäure gebildet wird. Es kann daher diese Cyanverbindung nicht das seyn, wofür man sie seither gehalten hat; wäre sie eine Verbindung von Chlor mit Cyanwasserstoff, so würde sich die Bildung von Cyanursäure bei ihrer Zersetzung leicht erklären lassen.

Durch Behandlung von Cyanquecksilber mit *Brom* und *Jod* erhält man analoge Verbindungen von Cyan mit Brom und Jod, indem sich zugleich Bromquecksilber oder Jodquecksilber bildet.

Mit dem *Schwefel* bildet das Cyan eine Verbindung, die insofern sehr merkwürdig ist, als sie selbst wieder dem Cyan, Chlor u. s. f. analog ist, da sie sich, wie diese, mit Metallen verbindet, und mit Wasserstoff eine Säure bildet. Diese Verbindung wird auf verschiedene Weise gebildet; am einfachsten dadurch, dass man verschiedene Cyanmetalle, z. B. Cyanquecksilber, Cyankalium, oder, am besten, Cyaneisenkalium mit Schwefel erhitzt; in allen diesen Fällen bilden sich Schwefelcyanmetalle. Isolirt wird die Verbindung erhalten, wenn man in eine gesättigte Auflösung von Schwefelcyankalium (die kein kohlensaures Kali enthalten darf, und in diesem Fall mit etwas Salzsäure versetzt wird)

Chlorgas leitet, wobei das Chlor mit dem Kalium des Schwefelcyankaliums sich verbindet, und das Schwefelcyan als ein pulverförmiger, schwefelgelber Körper sich ausscheidet. Wird dieser Körper in trockenem Zustand in einer Glasröhre erhitzt, so sublimirt sich anfangs etwas Schwefel, es entwickelt sich Cyangas und Schwefelkohlenstoff: der Körper wird heller gelb, und scheint sich dann unzersetzt zu verflüchtigen. — Es scheint, dass sich das Cyan mit dem Schwefel nicht blos in einem einzigen Verhältniss verbinden lasse.

Die Verbindung des Schwefelcyans mit Wasserstoff, die *Schwefelcyanwasserstoffsäure*, oder *Schwefelblausäure* wird erhalten, wenn man Schwefelcyankalium mit wässriger Schwefelsäure oder Phosphorsäure destillirt, oder wenn man in Wasser vertheiltes Schwefelcyanquecksilber oder Schwefelcyansilber (erhalten durch Zersetzung von wässrigem Schwefelcyankalium mit salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Silberoxyd) durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; der Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs wird entweder durch behutsames Abdampfen, oder durch theilweises Zusetzen von noch aufgespartem Silber- oder Quecksilber-Salz fortgeschafft. — Das Schwefelcyankalium wird auf folgende Weise dargestellt. Ein inniges Gemenge von 2 Th. wasserhaltigem Cyaneisenkalium und 1 Th. Schwefel wird gelinde, nicht bis zum Glühen, so lange erhitzt, bis die Masse ruhig fliesst und keine Blasen mehr wirft, und eine herausgenommene, in Wasser gelöste Probe mit Eisenoxydsalzen kein Berlinerblau mehr erzeugt. Bei zu schwachem Glühen bleibt unzersetztes Cyaneisenkalium, bei zu starkem wird das neben Schwefelcyankalium gebildete Schwefelcyaneisen, welches ebenfalls zur Bildung von Schwefelcyankalium beiträgt, zerstört. Die erkaltete schwarze Masse wird gepulvert und mit Wasser ausgezogen, das Eisen heiss durch reines oder kohlensaures Kali gefällt und zur Krystallisation abgedampft. Würde die Masse noch unzersetztes Cyaneisenkalium enthalten, so müsste sie mit Weingeist ausgezogen werden, der dieses Salz nicht auflöst.

Die Schwefelblausäure ist eine farblose Flüssigkeit, von höchstens 1.022 betragendem specif. Gewicht, gefriert bei —12.5° in 6seitigen Säulen, siedet bei 102.5°. Sie ist besonders durch ihren stechenden, der Essigsäure ähnlichen Geruch, so wie dadurch ausgezeichnet, dass sie Eisenoxydsalze dunkelroth färbt, ohne einen Niederschlag zu bewirken. Sie schmekt sauer, röthet Lacmus stark, wirkt giftig. Ihr Schwefel wird durch Chlor oder Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt. — Wahrscheinlich wird es einst gelingen, das Schwefelcyan auch mit *Sauerstoff* zu verbinden.

Durch Zusammenschmelzen von *Selen* mit Cyaneisenkalium erhält man eine dem Schwefelcyankalium ähnliche Verbindung, welche aber, durch Säuren zersetzt, keine Selencyanwasserstoffsäure gibt, indem das Selen sich ausscheidet.

Ich habe gezeigt, wie aus thierischen, stickstoffhaltigen Substanzen, Cyan und alle Verbindungen desselben erhalten werden können. Es bleibt mir jetzt noch übrig zu zeigen, dass auch ohne alle Mitwirkung von Verbindungen, die durch den organischen Process erzeugt worden sind, Blausäure und somit alle Verbindungen des Cyans erhalten werden können. — Wenn man Ammoniakgas durch glühende Kohle, z. B. Reissblei leitet, so erhält man Blausäure; ebenso, wenn man Salmiak mit Reissblei (Graphit) und mit fixen Alkalien glüht. Hier trägt also zur Bildung der Blausäure kein Körper bei, der aus Verbindungen entstanden ist, die nur allein durch den organischen Process gebildet werden, denn ungeachtet das Ammoniak allerdings am leichtesten und in grösster Menge aus organischen Verbindungen dargestellt wird, so bildet es sich doch, wie schon oben (S. 245.) gezeigt worden ist, auch in Fällen, wo nichts organisches im Spiel ist, z. B. beim Verbrennen eines Gemenges von überschüssigem Wasserstoffgas, Sauerstoffgas und Stickgas, wobei salpetersaures Ammoniak gebildet wird, oder

bei

bei der Zersetzung der Salpetersäure durch verschiedene Metalle, namentlich Zinn, wobei sich ebenfalls, indem zugleich Wasser zersetzt wird, salpetersaures Ammoniak bildet. Die Salpetersäure aber, ungeachtet auch sie am leichtesten unter Mitwirkung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen erzeugt wird, bildet sich doch auch ohne alle Mitwirkung solcher Substanzen, z. B. wenn man durch ein über Wasser befindliches Gemeng von Sauerstoffgas und Stickgas wiederholt elektrische Funken schlagen lässt. Die organischen Verbindungen sind daher nur aus dem Grunde, weil in ihnen der Stickstoff bereits mit Kohlenstoff verbunden ist, nicht aber insofern sie organisch, d. h. nicht binär zusammengesetzt sind, zur Darstellung des Cyans und seiner Verbindungen besonders geschickt. — Diejenige Modification der Cyansäure, welche als Knallsäure erscheint, ist die einzige Cyanverbindung, welche bis jetzt nicht ohne Mitwirkung einer organischen Verbindung dargestellt werden konnte, insofern zu dieser Darstellung Alkohol erfordert wird.

Die Untersuchungen über das Cyan und die Cyanverbindungen haben also zu dem höchst merkwürdigen Resultat geführt, dass man unmittelbar aus den Elementarstoffen, ohne alle Mitwirkung des organischen Processes, Verbindungen darstellen kann, die ganz den Charakter der organischen Verbindungen besitzen, d. h. eine nicht binäre Zusammensetzung haben. Ich führe hier nicht die Blausäure und Cyansäure an, die man zunächst in Cyan und Wasserstoff, und in Cyan und Sauerstoff spalten kann; aber der Harnstoff, die Cyanursäure sind entschieden quaternäre, aus Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, gerade wie die organischen, zusammengesetzte Verbindungen, die zwar in binäre Verbindungen zersetzt werden können, jedoch nicht als aus binären Verbindungen unmittelbar bestehend angenommen werden dürfen.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Blausäure

Die Schwefelblausäure ist eine farblose Flüssigkeit, von höchstens 1.022 betragendem specif. Gewicht, gefriert bei —12.5° in 6seitigen Säulen, siedet bei 102.5°. Sie ist besonders durch ihren stechenden, der Essigsäure ähnlichen Geruch, so wie dadurch ausgezeichnet, dass sie Eisenoxydsalze dunkelroth färbt, ohne einen Niederschlag zu bewirken. Sie schmekt sauer, röthet Lacmus stark, wirkt giftig. Ihr Schwefel wird durch Chlor oder Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt. — Wahrscheinlich wird es einst gelingen, das Schwefelcyan auch mit *Sauerstoff* zu verbinden.

Durch Zusammenschmelzen von *Selen* mit Cyaneisenkalium erhält man eine dem Schwefelcyankalium ähnliche Verbindung, welche aber, durch Säuren zersetzt, keine Selencyanwasserstoffsäure gibt, indem das Selen sich ausscheidet.

Ich habe gezeigt, wie aus thierischen, stickstoffhaltigen Substanzen, Cyan und alle Verbindungen desselben erhalten werden können. Es bleibt mir jetzt noch übrig zu zeigen, dass auch ohne alle Mitwirkung von Verbindungen, die durch den organischen Process erzeugt worden sind, Blausäure und somit alle Verbindungen des Cyans erhalten werden können. — Wenn man Ammoniakgas durch glühende Kohle, z. B. Reissblei leitet, so erhält man Blausäure; ebenso, wenn man Salmiak mit Reissblei (Graphit) und mit fixen Alkalien glüht. Hier trägt also zur Bildung der Blausäure kein Körper bei, der aus Verbindungen entstanden ist, die nur allein durch den organischen Process gebildet werden, denn ungeachtet das Ammoniak allerdings am leichtesten und in grösster Menge aus organischen Verbindungen dargestellt wird, so bildet es sich doch, wie schon oben (S. 245.) gezeigt worden ist, auch in Fällen, wo nichts organisches im Spiel ist, z. B. beim Verbrennen eines Gemenges von überschüssigem Wasserstoffgas, Sauerstoffgas und Stickgas, wobei salpetersaures Ammoniak gebildet wird, oder

bei

bei der Zersetzung der Salpetersäure durch verschiedene Metalle, namentlich Zinn, wobei sich ebenfalls, indem zugleich Wasser zersetzt wird, salpetersaures Ammoniak bildet. Die Salpetersäure aber, ungeachtet auch sie am leichtesten unter Mitwirkung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen erzeugt wird, bildet sich doch auch ohne alle Mitwirkung solcher Substanzen, z. B. wenn man durch ein über Wasser befindliches Gemeng von Sauerstoffgas und Stickgas wiederholt elektrische Funken schlagen lässt. Die organischen Verbindungen sind daher nur aus dem Grunde, weil in ihnen der Stickstoff bereits mit Kohlenstoff verbunden ist, nicht aber insofern sie organisch, d. h. nicht binär zusammengesetzt sind, zur Darstellung des Cyans und seiner Verbindungen besonders geschickt. — Diejenige Modification der Cyansäure, welche als Knallsäure erscheint, ist die einzige Cyanverbindung, welche bis jetzt nicht ohne Mitwirkung einer organischen Verbindung dargestellt werden konnte, insofern zu dieser Darstellung Alkohol erfordert wird.

Die Untersuchungen über das Cyan und die Cyanverbindungen haben also zu dem höchst merkwürdigen Resultat geführt, dass man unmittelbar aus den Elementarstoffen, ohne alle Mitwirkung des organischen Processes, Verbindungen darstellen kann, die ganz den Charakter der organischen Verbindungen besitzen, d. h. eine nicht binäre Zusammensetzung haben. Ich führe hier nicht die Blausäure und Cyansäure an, die man zunächst in Cyan und Wasserstoff, und in Cyan und Sauerstoff spalten kann; aber der Harnstoff, die Cyanursäure sind entschieden quaternäre, aus Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, gerade wie die organischen, zusammengesetzte Verbindungen, die zwar in binäre Verbindungen zersetzt werden können, jedoch nicht als aus binären Verbindungen unmittelbar bestehend angenommen werden dürfen.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Blausäure

in gewissen Pflanzen fertig gebildet vorkommt, namentlich in einer Abtheilung der Familie der Rosaceen, vorzüglich in den bittern Mandeln, den Pfirsich-Aprikosen-Pflaumen- und Kirsch-Kernen, den Blumen, zum Theil auch den Blättern und der Rinde dieser und ähnlicher Pflanzen. Werden solche Pflanzentheile mit Wasser destillirt, so enthält das abdestillirte Wasser ein blausäurehaltiges flüchtiges Oel. — Auch bei verschiedenen Zersetzungen organischer Substanzen durch Salpetersäure, bei der Zersetzung der knallsauren Salze durch Säuren, erzeugt sich Blausäure.

Die Gegenwart der Blausäure in einer Flüssigkeit entdeckt man auf die Weise, dass man zu derselben überschüssiges Kali, hierauf eine Eisensalzauflösung, die Oxydul und Oxyd enthält, zusetzt. Es entsteht ein schmutzig gefärbter Niederschlag, der aus Berlinerblau, Eisenoxyd- und Oxydul-Hydrat besteht; Salzsäure löst die Eisenoxyde mit Zurücklassung des Berlinerblaus auf. Wenn man zu einer Flüssigkeit, die entweder freie, oder mit andern Säuren gemischte Blausäure enthält, eine solche Eisensalzauflösung giesst, ohne zuvor Kali zugesetzt zu haben, so entsteht kein Niederschlag von Berlinerblau.

Die Indigsäure und Kohlenstickstoffsäure sind, wie die Cyansäure und Knallsäure, Verbindungen von Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, enthalten aber den Stickstoff und Kohlenstoff nicht in dem Verhältniss, wie das Cyan. Diese Säuren bilden sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Indig, eine aus dem Pflanzenreich stammende, stickstoffhalhaltige Substanz.

Verbindungen des Siliciums mit andern Elementen.

Die wichtigste Verbindung des Siliciums ist die mit *Sauerstoff* zu Kieselsäure (Kieselerde). Die Kieselsäure ist der verbreitetste Körper in dem Mineralreich: sie kommt nicht nur in freiem Zustand in sehr grossen Massen vor (Bergkrystall, Quarz, Sandstein u. s. f.), sondern tritt auch in der grossen Mehrzahl der in der Natur sich findenden unorganischen Verbindungen als Säure auf. Eine Menge von Mineralien sind als einfache kieselsaure Salze, oder als Doppelsalze zu betrachten, aus zwei kieselsauren Salzen zusammengesetzt. Eines der interessantesten dieser Doppelsalze ist der Feldspath, dessen gewöhnliche Species aus kieselsaurer Alaunerde und kieselsaurem Kali oder Natron bestehen. Die nicht-metallischen Körper, mit welchen es bis jetzt gelang, das Silicium zu verbinden, sind: Fluor, Chlor, Schwefel, Wasserstoff und Kohle. Die interessanteste dieser Verbindungen ist das *Fluorsilicium*, ein gasförmiger Körper, der sich bildet, wenn Flusssäure (Fluorwasserstoffsäure) mit Kieselerde oder einer kieselerdehaltigen Verbindung in Berührung kommt, wobei sich das Fluor mit dem Silicium zu Fluorsilicium, und der Wasserstoff der Flusssäure mit dem Sauerstoff der Kieselsäure zu Wasser verbindet. — Diese Verbindung des Fluors mit dem Silicium ist auch desswegen sehr wichtig, weil sich aus derselben das Silicium selbst isolirt darstellen lässt, wenn man Kalium in Fluorsiliciumgas erhitzt: es bildet sich Fluorkalium, Fluorsiliciumkalium und Siliciumkalium. Die beiden ersten Verbindungen lösen sich im Wasser, als Salze, auf; das Siliciumkalium wird durch Wasser in Wasserstoffsilicium und Kali, welches sich auflöst, zersetzt; das Wasserstoffsilicium lässt in der Hitze den Wasserstoff fahren und wird zu reinem Silicium. — Kohle, welche in der Glühhitze den meisten oxydirten Körpern den Sauerstoff entzieht,

vermag nicht die Kieselsäure zu zersetzen. — Da die Kieselerde ein Bestandtheil aller irdenen und gläsernen Gefässe ist, so hat man ohne Zweifel aus diesem Grunde das Fluor noch nicht in isolirtem Zustand darstellen können, weil es sich sogleich mit dem Silicium der Kieselerde verbinden müsste; metallene Gefässe können ebensowenig gebraucht werden, weil auch diese sich mit dem Fluor verbinden würden.

Die Verbindungen des Siliciums mit Fluor, Chlor und Schwefel werden sämmtlich durch Wasser zersetzt, so dass der Wasserstoff desselben diese letzteren Körper säuert, der Sauerstoff aber das Silicium in Kieselsäure verwandelt. — Die so ausgeschiedene Kieselsäure ist in ziemlich grosser, bisweilen in sehr bedeutender Menge in Wasser löslich; dieses ist besonders bei der Kieselsäure der Fall, die sich aus Chlor- und Schwefel-Silicium durch Zusatz von Wasser ausscheidet. Kieselsäure, die einmal feste Form angenommen hat, ist im Wasser unauflöslich.

Die Verbindung des Siliciums mit *Wasserstoff* ist von geringem Interesse und wenig von dem reinen Silicium verschieden. Durch starkes Glühen in einem verschlossenen Gefäss wird der Wasserstoff ausgetrieben.

Das Silicium verbindet sich mit mehreren Metallen, besonders dann, wenn es in dem Augenblick, wo es aus Kieselsäure ausgeschieden wird, mit denselben in Berührung kommt.

Darstellung des Siliciums und der wichtigeren Silicium-Verbindungen.

1) *Darstellung des Siliciums.* Von dieser war schon die Rede, und sie wird später ausführlicher angegeben werden.

2) Die Verbindung des Siliciums mit *Sauerstoff*, die *Kieselsäure* oder *Kieselerde*, stellt die Natur im Bergkrystall und Quarz in einem Zustand von fast absoluter Reinheit dar. Um diese Säure ganz vollkommen rein, oder in einem Zustand grosser Lockerheit zu erhalten, wird irgend ein kie-

selsäurehaltendes Mineral, am besten Quarz selbst, fein gepulvert, und 1 Th. davon mit 4 Theilen kohlensaurem Kali gemengt und geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst, Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt, abgedampft, der trockene Rückstand mit etwas salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, ausgewaschen und geglüht. — Die Kieselsäure treibt die Kohlensäure aus einem Theil des kohlensauren Kalis aus, es bildet sich kieselsaures Kali, in welchem der Sauerstoff der Säure das Doppelte ist von dem des Kalis; dieses kieselsaure Kali nun löst sich nebst dem überschüssigen kohlensauren Kali in Wasser vollkommen auf, und diese Auflösung zeigt folgendes merkwürdige Verhalten. Wird sie mit einer gewissen Menge von Wasser verdünnt, und dann erst mit Salzsäure übersättigt, so bleibt sie vollkommen klar, die Kieselsäure wird nicht ausgeschieden; wird sie dagegen nicht mit Wasser verdünnt, sondern sogleich mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich die Kieselsäure gallertartig aus, und löst sich jetzt auch nicht auf, wenn man eine viel grössere Menge von Wasser zusetzt, als erfordert worden war, um ihre Fällung durch Salzsäure zu verhindern. Wird die salzsaure Auflösung der Kieselsäure abgedampft, so scheidet sich diese zuerst als eine durchsichtige Gallerte aus, die sich beim völligen Eintrocknen in ein weisses Pulver verwandelt, welches die Kieselsäure in einem Zustand enthält, in welchem sie in Wasser und in wässrigen Säuren (mit Ausnahme derFlusssäure) gänzlich unauflöslich ist.

Die Kieselsäure ist ein weisses, geschmakloses, geruchloses, rauh sich anfühlendes Pulver von 2.66 specif. Gew., ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, schmilzt bei einer sehr hohen Temperatur zu einer klaren Glasperle. Im Wasser ist sie nur unter gewissen Umständen auflöslich.

Die Kieselsäure kommt in den Mineralien in einem Zustand von mehr oder weniger inniger Verbindung vor. Ei-

nige in der Natur vorkommende kieselsaure Verbindungen werden, selbst wenn man sie mit Salzsäure oder Schwefelsäure kocht, nicht zersetzt; andere werden auf diese Weise allmälig zersetzt, wobei die Kieselsäure als ein rauh sich anfühlendes Pulver ausgeschieden wird; noch andere, namentlich die in vulkanischen Gebirgsarten, Basalt, Mandelstein u. s. f. vorkommenden wasserhaltigen kieselsauren Verbindungen, die der grossen Familie des Zeoliths angehören, wie Natrolith, Apophyllit u. s. f., enthalten die Kieselsäure in so loser Verbindung, dass stärkere Säuren, wie Salzsäure, die Kieselsäure aus ihnen schon in der Kälte, oder mit Beihülfe einer sehr mässigen Wärme, in gallertartigem Zustand ausscheiden.

3) *Fluorsilicium.* Wird Flussspath (Fluorcalcium) mit gleichen Theilen Vitriolöl gelinde erwärmt, so bildet sich schwefelsaurer Kalk und Fluorwasserstoffsäure, welche überdestillirt. Man nimmt diese Destillation in bleiernen, oder noch besser in Platinretorten vor, und bewahrt die wässrige Fluorwasserstoffsäure, welche man dadurch erhält, dass man den fluorwasserstoffsauren Dampf in mit Eis gemengtes Wasser treten lässt, in Gefässen von Platin oder Gold auf, da sie alle kieselerdehaltige Substanzen, wie Glas, Porzellan u. s. f. angreift. Wird der Flussspath mit einer kieselerdehaltigen Substanz, z. B. Glaspulver, gemengt, so entwickelt Schwefelsäure nicht mehr Flusssäure, sondern Fluorsiliciumgas, indem der Wasserstoff der Flusssäure mit dem Sauerstoff der Kieselerde zu Wasser, und das Fluor mit dem Silicium zu Fluorsiliciumgas in Verbindung tritt. — Zur Darstellung des Fluorsiliciums kann man ein gläsernes Gefäss gebrauchen, weil diese Verbindung das Glas nicht angreift. In einem solchen erwärmt man gelinde ein Gemeng von 1 Th. fein geriebenem Flussspath und 1 Th. grob gestossenem Glas mit 6 Th. Vitriolöl; das sich entwickelnde Gas wird über Quecksilber in getrockneten Gläsern aufgefangen. — Es ist farblos, von 3.574 specif. Gewicht, von stechendem,

erstickendem Geruch, ähnlich dem des salzsauren Gases, raucht sehr stark an feuchter Luft, ist nicht brennbar, unterhält nicht das Brennen, konnte bis jetzt nicht zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet werden. Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Fluorsiliciums zu Wasser. Lässt man Fluorsiliciumgas in Wasser treten, so zersetzt sich $\frac{1}{3}$ desselben durch das Wasser in Fluorwasserstoffsäure und in Kieselsäure, welche sich ausscheidet; $\frac{2}{3}$ Fluorsilicium bleiben unzersetzt, und bilden mit der entstandenen Fluorwasserstoffsäure eine Verbindung, die man *Siliciumfluorwasserstoffsäure*, *Kieselfluorwasserstoffsäure* genannt hat. — Man kann sich auch vorstellen (vergl. S. 101 ff.), dass sich die ganze Menge des Fluorsiliciums durch das Wasser in Fluorwasserstoffsäure und Kieselsäure verwandle, dass aber $\frac{1}{3}$ der gebildeten Kieselsäure sich ausscheide, und die übrigen $\frac{2}{3}$ mit der ganzen Menge der Fluorwasserstoffsäure ein saures Salz, in welchem die Kieselsäure die Rolle der Basis spielt, *saure flusssaure Kieselerde* bilde. — Die sich ausscheidende Kieselsäure würde bald die Glasröhre, durch welche das Fluorsiliciumgas in Wasser geleitet wird, verstopfen; man bringt daher auf den Boden des Gefässes etwas Quecksilber, in welches man jene Röhre hineinführt, und übergiesst dieses jetzt erst mit Wasser: so muss jede Blase des Gases vorher durch Quecksilber hindurchgehen, ehe sie mit dem Wasser in Berührung kommt. Die ausgeschiedene Kieselsäure wird von der sauren Flüssigkeit durch reine Leinwand geschieden; man presst die zurückbleibende Kieselsäure aus, wäscht sie aber nicht aus, weil sie in diesem Zustand ziemlich löslich im Wasser ist. Diese saure flusssaure Kieselsäure ist in vielen Beziehungen eine sehr wichtige Verbindung. Sie kann ohne Wasser nicht bestehen; versucht man sie durch Abdampfen zu concentriren, so entweicht zuerst Fluorsiliciumgas und es bleibt Flusssäure zurück, die nachher auch verdampft. Verdampft man die saure flusssaure Kieselerde mit der Kieselerde, wel-

che sich bei ihrer Bildung ausgeschieden hatte, so tritt das Fluor der freien Flusssäure mit dem Silicium der ausgeschiedenen Kieselerde wieder in Verbindung, und Alles verdampft als Fluorsiliciumgas und als Wasser. Wird das flusssaure Fluorsilicium (saure flusssaure Kieselerde) auf Glas verdampft, so entweicht zuerst Fluorsiliciumgas, und die freie Flusssäure bildet mit der Kieselerde des Glases Fluorsilicium und Wasser, welche nun ebenfalls entweichen. Das Glas wird daher, wenn es mit saurer flusssaurer Kieselerde erwärmt wird, angegriffen, während es bei gewöhnlicher Temperatur von derselben nicht im Geringsten angegriffen wird.

Wird die Flusssäure des flusssauren Fluorsiliciums genau mit einer Basis, z. B. einem in Wasser gelösten Alkali, gesättigt, so erhält man eine Verbindung eines Fluormetalls mit Fluorsilicium. Aus dem Gesagten folgt, dass das Fluor des Fluormetalls zu dem Fluor des Fluorsiliciums der Menge nach sich wie 1:2 verhalten muss, denn da sich bei der Zersetzung des Fluorsiliciums durch Wasser $\frac{1}{3}$ des Siliciums als Kieselsäure ausscheidet, so muss das nicht zersetzte Fluorsilicium der sauren flusssauren Kieselsäure zweimal so viel Fluor enthalten, als die freie Flusssäure derselben. Ueberschüssiges Alkali, oder überhaupt die meisten Salzbasen, welche im Ueberschuss zu saurer flusssaurer Kieselerde zugesetzt werden, bilden mit der Flusssäure ein flusssaures Salz und fällen alle Kieselerde. Da das Fluorsiliciumkalium (welches man erhält, wenn man zu saurer flusssaurer Kieselsäure reines oder kohlensaures Kali hinzufügt) sehr schwerlöslich im Wasser ist, so kann man, wie schon gezeigt wurde, die saure flusssaure Kieselsäure zur Isolirung gewisser Säuren, z. B. der Chlorsäure, aus ihren Verbindungen mit Kali anwenden. — In der Glühhitze werden die Fluorsiliciummetalle zersetzt, Fluorsilicium entweicht und Fluormetall bleibt zurück. Besonders interessant werden aber diese Verbindungen, namentlich das Fluorsiliciumkali-

um und Fluorsiliciumnatrium dadurch, dass sie ein so bequemes Mittel an die Hand geben, das Silicium isolirt zu erhalten. Wenn man nemlich eine dieser Verbindungen mit Kalium erhitzt, so wird das Fluorsilicium derselben in Fluorkalium und in Silicium zersetzt, welches letztere beim Auswaschen der Masse mit kaltem Wasser, welches das Fluorkalium und das unzersetzte Fluorsiliciumkalium auflöst, zurückbleibt. Man mengt z. B. 1 Th. Fluorsiliciumkalium mit $\frac{8}{10}$ bis $\frac{9}{10}$ Th. Kalium in einem an einem Ende zugeblasenen Glasrohr, indem man dieses gelinde erwärmt, bis das Kalium schmilzt, und nun mit einem Eisendraht umrührt. Die über einer Weingeistlampe erhitzte Masse fängt im Innern schon stark zu glühen an, wenn das Glas noch nicht roth glüht, indem sich das Kalium mit dem Fluor des Fluorsiliciums, und das freiwerdende Silicium ebenfalls mit einem Theil Kalium verbindet. Würde man die Masse mit *warmem* Wasser auswaschen, so würde die Neigung des gebildeten Kalis, mit Kieselsäure sich zu verbinden, das ausgeschiedene Silicium bestimmen, sich durch Wasserzersetzung zu Kieselsäure zu oxydiren.

Einige Eigenschaften des Siliciums sind schon oben (S. 32.) angeführt worden. Folgende merkwürdige Verhältnisse verdienen nachträglich erwähnt zu werden. *Geglühtes* Silicium lässt sich selbst in Sauerstoffgas nicht entzünden. Weder durch chlorsaures Kali, welches auf glühendes Silicium gestreut wird, noch durch Salpeter, welcher damit gemengt und zum gelinden Glühen erhitzt wird, lässt sich das Silicium oxydiren. Dagegen wird das Silicium zu Kieselsäure oxydirt, wenn man es mit trockenem kohlensaurem Kali oder Natron mengt, und das Gemenge erhitzt: es verbrennt dabei, und zwar schon bei einer weit unter der Glühhitze liegenden Temperatur, unter Entwicklung von Kohlenoxydgas und Ausscheidung von Kohle zu Kieselsäure, die sich mit dem Alkali verbindet. Silicium mit Salpeter gemengt, ver-

brennt erst bei voller Weissglühhitze auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure. Sowohl geglühtes als ungeglühtes Silicium wird von Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser selbst beim Kochen nicht aufgelöst oder oxydirt; wässrige Flusssäure dagegen, so wie concentrirtes wässriges Kali lösen das ungeglühte (nicht das zuvor geglühte) Silicium in der Wärme, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, auf. Von einem Gemenge von Flusssäure und Salpetersäure dagegen wird auch das geglühte Silicium sehr leicht, unter Entwicklung von Stickoxydgas, aufgelöst.

4) Die Verbindungen des Siliciums mit *Chlor* und *Schwefel* werden unmittelbar dargestellt, indem man Silicium in Chlorgas oder Schwefeldampf erhitzt. Das Silicium entzündet sich, in Chlorgas erhitzt, und brennt fort, bis es ganz verschwunden ist. Der Chlorsiliciumdampf verdichtet sich zu einer sehr dünnen, bei Ueberschuss von Chlor gelbgefärbten, sehr flüchtigen, erstickend riechenden, Lacmus röthenden tropfbaren Flüssigkeit. — Die Verbindung des Siliciums mit Schwefel wird erhalten, wenn man Silicium in Schwefeldampf glüht, oder Schwefeldampf durch weissglühendes Silicium leitet. Die Verbindung ist weiss, erdig, oder bei überschüssigem Silicium dunkelgrau; sie verbrennt, an der Luft erhitzt, langsam zu schwefliger Säure und Kieselsäure. In feuchter Luft zersetzt sie sich in Schwefelwasserstoff und Kieselsäure, und die aus derselben durch Wasser sich ausscheidende Kieselsäure zeigt eine besonders grosse Auflöslichkeit in Wasser.

Verbindungen des Bors mit andern Elementen.

Das Bor zeigt in seinen Verbindungen viele Analogie mit dem Silicium. Es bildet, wie dieses, mit Sauerstoff nur Eine Säure, die Borsäure; es verbindet sich, wie dieses, mit Fluor, und auch mit Chlor und Schwefel. Alle diese Verbindungen werden durch Wasser auf die gleiche Weise zersetzt, wie die entsprechenden Silicium-Verbindungen. Mit Metallen scheint das Bor noch weniger, als selbst das Silicium geneigt zu seyn, Verbindungen einzugehn.

Darstellung des Bors und seiner Verbindungen.

1) Von der *Darstellung des Bors* wird weiter unten die Rede seyn.

2) Die Verbindung des Bors mit *Sauerstoff*, die *Borsäure* oder *Boraxsäure*, hat man in freiem Zustand in vulkanischen Gegenden gefunden; ausserdem kommt sie mit verschiedenen Basen, mit Natron im Borax, mit Bittererde im Boracit, verbunden vor. Man stellt sie aus dem gereinigten Borax dar, von dem man 1 Th. in 4 Th. kochendem Wasser löst, und die kochend filtrirte Auflösung mit $\frac{1}{3}$ Th. Vitriolöl vermischt. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Natron des Borax zu einem im Wasser leicht löslichen Salz, und die Borsäure scheidet sich, als eine im Wasser schwerlösliche Säure, beim Erkalten der Flüssigkeit in schuppigen Krystallen aus. Man reinigt sie durch nochmaliges Auflösen in heissem Wasser und Krystallisiren von dem anhängenden schwefelsauren Natron. Die krystallisirte Säure enthält Krystallwasser und Hydratwasser: ersteres verliert sie bei mässigem Erhitzen, letzteres beim Schmelzen. — Die Borsäure ist farblos, geruchlos, von schwachsäuerlichem und bitterlichem Geschmak, färbt blaues Lacmus roth, bräunt aber,

nach Art der Alkalien, gelbes Curcumapapier. Schmilzt in der Rothglühhitze, und ist für sich vollkommen feuerbeständig, ungeachtet sie sich mit andern Dämpfen, z. B. Wasserdämpfen, Alkoholdämpfen u. s. f. verflüchtigt. Sie löst sich leicht in Alkohol und ertheilt, was sehr charakteristisch für sie ist, der Flamme des brennenden Alkohols eine grüne Farbe.

3) *Fluorborgas.* Die dem Fluorsilicium analoge Verbindung, welche das Bor mit Fluor bildet, wird erhalten, wenn man 1 Th. verglaste Borsäure mit 2 Th. Flussspath (Fluorcalcium) in einem Flintenlauf bis zum Weissglühen erhitzt. Das Bor eines Theils der Borsäure verbindet sich mit dem Fluor des Fluorcalciums zu Fluorbor, welches gasförmig entweicht, und über Quecksilber aufgefangen werden muss, während der Sauerstoff dieser Borsäure mit dem Calcium des zersetzten Fluorcalciums Kalk bildet, der mit unzersetzter Borsäure zu borsaurem Kalk sich verbindet. — Das Fluorborgas ist farblos, von 2. 371 spec. Gew., von stechendem, höchst erstickendem Geruch, raucht stark an feuchter Luft, röthet Lacmus, verkohlt organische Stoffe, ist nicht brennbar und unterhält nicht das Verbrennen. 1 Maass Wasser verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur unter beträchtlicher Erhitzung 700 Maasse Fluorborgas; man kann sich dabei vorstellen, dass das Fluorbor durch das Wasser in Flusssäure und Borsäure verwandelt werde. Lässt man das Wasser nicht so viel Gas aufnehmen, als es aufzunehmen vermag, sondern nur so viel, bis die Flüssigkeit stark sauer wird, so scheidet sich ein Theil Borsäure aus ihrer Verbindung mit Flusssäure aus; wird aber die Flüssigkeit dadurch concentrirter gemacht, dass man mehr Fluorborgas in dieselbe treten lässt, so löst sich die ausgeschiedene Borsäure wieder auf, indem sie mit der Flusssäure, welche sie verlassen hatte, von Neuem in Verbindung tritt.

Die ganz concentrirte Fluorborsäure erhält man entweder,

indem man Wasser mit Fluorbor sättigt, oder Borsäure in wässriger Flusssäure auflöst, und die Auflösung so weit abdampft, bis die Verbindung als Ganzes zu verdampfen beginnt. Die so erhaltene Flüssigkeit ist farblos, von 1. 77 spec. Gew., rauchend, ölig, sehr ätzend, verkohlt organische Stoffe. War sie durch Sättigung von Wasser mit Fluorborgas dargestellt worden, so lässt sie beim Erwärmen einen Theil desselben, als Fluorborgas, fahren, kocht dann erst weit über 100°, und destillirt als Ganzes unzersetzt über. Wird diese concentrirte Fluorborsäure mit Wasser verdünnt, so scheidet sich eine bestimmte Menge ($\frac{1}{4}$) der Borsäure, theils gallertartig, theils krystallinisch aus, und die Flüssigkeit kann nun betrachtet werden als eine Verbindung von Fluorborsäure mit Fluorwasserstoffsäure, oder als saure flusssaure Borsäure, insofern man die Borsäure als die Basis in dieser Verbindung betrachtet. Die Analogie des Fluorsiliciums und des Fluorbors hinsichtlich des Verhaltens beider zum Wasser ist demnach unverkennbar; der Unterschied ist blos der, dass eine dem Wasser proportionale Fluorborsäure, d. h. eine solche, welche als aus Fluorborgas und Wasser bestehend betrachtet werden kann, wirklich existirt, während eine ähnliche Verbindung der Flusssäure mit Kieselsäure nicht hervorgebracht werden kann, vielmehr, wie wir gesehen haben, das Fluorsilicium durch Wasser *unter allen Umständen* in saure flusssaure Kieselsäure und in sich ausscheidende Kieselsäure sich zersetzt, wobei, wenn man die Flüssigkeit sammt dem Niederschlag erwärmt, wieder Fluorsiliciumgas und Wasser gebildet wird. Eine der sauren flusssauren Kieselsäure entsprechende Verbindung von Flusssäure und Borsäure ist diejenige, welche man erhält, wenn man die (wenn ich sie so nennen darf) neutrale, d. h. dem Wasser proportional zusammengesetzte Fluorborsäure mit Wasser verdünnt, wobei Borsäure sich ausscheidet, und eine saure flusssaure Borsäure gebildet wird. —

Das Fluorbor ist ebenso, wie das Fluorsilicium, geneigt, sich mit andern Fluormetallen zu verbinden. Diese Verbindungen erhält man am bequemsten auf die Weise, dass man die saure flusssaure Borsäure mit dem Metalloxyd sättigt. So erhält man z. B. Fluorbor-Fluorkalium, wenn man saure flusssaure Borsäure mit irgend einem in Wasser gelösten Kalisalz vermischt, als eine in kaltem Wasser sehr schwerlösliche, dem Fluorsiliciumkalium ähnliche Verbindung. Das Fluorborkalium, so wie das Fluorborgas selbst, lässt sich auf ähnliche Weise zur Darstellung des Bors anwenden, wenn es mit Kalium erhitzt wird, wie das Fluorsiliciumkalium und das Fluorsiliciumgas zur Darstellung des Siliciums. Man nimmt hier gleiche Theile Fluorborkalium und Kalium, und statt eines gläsernen Rohrs einen eisernen Cylinder. Zum Auswaschen des Bors bedient man sich einer Salmiakauflösung, weil reines Wasser das Bor auflösen und wegwaschen würde; den Salmiak entfernt man nachher durch Alkohol, welcher denselben auflöst. Uebrigens lässt sich aus der Borsäure selbst, wenn man sie mit Kalium glüht, wobei Bor und borsaures Kali gebildet wird, das Bor darstellen. Kieselsäure, auf ähnliche Weise behandelt, gibt kein genügendes Resultat; es scheint Weissglühhitze erfordert zu werden, wenn eine Zersetzung erfolgen soll, wobei kieselsaures Kali und Siliciumkalium gebildet wird.

4) Mit *Chlor* bildet das Bor eine gasförmige, mit *Schwefel* eine feste Verbindung. Beide werden direct dargestellt, indem man Bor in Chlorgas oder Schwefeldampf erhitzt.

Andere Elemente, namentlich elektronegative Metalle, d. h. solche, welche mit Sauerstoff vorzugsweise Säuren bilden, wie Wolfram, Molybdän, Titan, Tantal, zeigen sich dem Silicium und Bor darinn analog, dass sich ihre Fluorverbindungen, gerade wie Fluorsilicium und Fluorbor, sowohl mit Fluorwasserstoffsäure, als mit andern Fluormetallen verbinden. —

Auch die Schwefelwasserstoffsäure und die Cyanwasserstoffsäure bilden mit andern Schwefel- und Cyan-Verbindungen, z. B. Schwefelkohlenstoff, Schwefelkalium, Eisencyanid und Eisencyanür, Cyanzink, Cyankupfer u. s. f. Verbindungen, die denen des Fluo wasserstoffs mit Fluorsilicium, Fluorbor, Fluormetallen analog sind.

Alle diese Verbindungen kann man mit sauerstoffsauren Salzen vergleichen, deren Sauerstoff durch Schwefel, Cyan, Fluor vertreten würde. — Ich werde bei den Salzen auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Verbindungen der Metalle mit andern Elementen.

Da wir die Metalle, wegen des viel geringeren Interesses, das sie in Vergleichung mit den nicht-metallischen Elementen darbieten, nicht im Einzelnen betrachten, so wird es um so nothwendiger seyn, das Allgemeinere, was sich von denselben sagen lässt, ausführlicher anzugeben. — Um eine zusammenhängende Uebersicht über die chemischen Verhältnisse der Metalle geben zu können, muss Manches wiederholt oder wenigstens noch einmal kurz angedeutet werden, was bereits vorgekommen ist; dadurch wird ein gar zu häufiges, den Leser unangenehm störendes Verweisen auf das früher Gesagte vermieden.

So scharf auf den ersten Blick die metallischen Elemente durch ihre Undurchsichtigkeit, ihre Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität, durch die vorzugsweise basische Natur ihrer Verbindungen mit Sauerstoff, von den nichtmetallischen Elementen geschieden zu seyn scheinen, so finden doch bei näherer Betrachtung in den meisten dieser Beziehungen, Annäherungen zwischen diesen beiden Gruppen von Körpern an einander statt, die oft so bedeutend sind, dass man sich veranlasst finden kann, einzelne Körper aus der einen Gruppe in die andere zu versetzen, je nachdem man auf diesen oder jenen Charakter ein grösseres Gewicht legt.

1) Die *Undurchsichtigkeit* und der davon abhängende eigenthümliche *Glanz*, den man den *metallischen* nennt, ist ein die Metalle besonders charakterisirendes Merkmal, und doch kommt auch dieses den Metallen nicht ohne alle Einschränkung zu. — So ist das auf eine gewisse Weise dargestellte Uranmetall an den Kanten seiner Krystalle ein wenig durchscheinend; ein höchst feines Goldblättchen erscheint beim Durch-

Durchsehen ganz grün, wenn es gegen das Licht gehalten wird, lässt also die grünen Lichtstrahlen durch.

2) Die Eigenschaft, den *Wärmestoff* und die *Elektricität besser, als alle andere Körper, zu leiten*, ist für die Metalle das am meisten bezeichnende physische Merkmal. Unter den nicht-metallischen Körpern leitet z. B. die gemeine Kohle (nicht der Diamant) die Elektricität, sie ist dagegen ein sehr schlechter Wärmeleiter, und auch dem Durchgang der Elektricität leistet sie einen mehrere tausendmale grösseren Widerstand, als die schlechtesten Elektricitäts-Leiter unter den Metallen, wie Eisen, Platin. — Die Leitungsfähigkeit für Wärme sowohl als für Elektricität ist bei verschiedenen Metallen eine verschieden grosse.

Ausser diesen, die Metalle am meisten charakterisirenden physischen Eigenschaften, nemlich der Undurchsichtigkeit und Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität, durch welche Eigenschaften die Scheidung der Metalle als einer besonderen, von den nicht-metallischen Elementen verschiedenen Abtheilung vorzugsweise begründet wird, haben wir noch andere physische Verhältnisse der Metalle zu betrachten, welche, theils weil sie auch bei einigen nichtmetallischen Körpern sich finden, theils weil sie bei den Metallen nicht allgemein angetroffen werden, als minder wesentliche zu betrachten sind. Sie sind folgende:

a) *Farbe.* Die meisten Metalle sind mehr oder weniger weiss oder grau; wenige zeigen eine andere Farbe, so das Gold eine gelbe, das Kupfer und Titan eine rothe. Aber auch die weissen und grauen lassen sich, durch die besondere Nuance von Farbe, grösstentheils von einander unterscheiden.

b) *Schmelzbarkeit.* Alle Metalle können geschmolzen werden, und behalten ihre Undurchsichtigkeit in dem geschmolzenen Zustand bei, aber die Temperatur, bei welcher sie schmelzen, ist bei ihnen oft ausserordentlich verschieden.

So schmilzt Quecksilber schon bei — 39°, während z. B. Platin, Rhodium zum Schmelzen die stärkste Hitze erfordern, welche man durch Brennspiegel oder durch die mit Sauerstoffgas angeblasene Weingeist- oder Wasserstoffgas-Flamme, oder durch das Knallgasgebläse hervorbringt. — Beim Erkalten nehmen die geschmolzenen Metalle eine regelmässige Krystallform an, und man erhält sie in diesem Zustand, wenn man die erkaltete Rinde durchstösst, und das noch flüssige Innere auslaufen lässt. Diese krystallinische Textur kommt auch zum Vorschein, wenn man die zuerst erstarrte Oberfläche eines nach dem Schmelzen fest gewordenen, aber nicht gehämmerten Metalls, mittelst einer schwachen Säure auflöst, welche die nicht krystallinische Masse vorzugsweise vor der krystallisirten angreift; auf diese Weise wird das *moiré metallique* auf verzinntem Eisenblech hervorgebracht. Diese regelmässige Form zeigt sich auch sehr deutlich, wenn man verdünnte Metallauflösungen durch eine schwache voltasche Säule zersetzt, wobei sich das Metall an dem negativen Leiter in glänzenden Krystallen absetzt. Die Krystallformen der Metalle gehören in der Regel dem regulären (tessularischen) System an, es sind Würfel, reguläre Oktaëder u. s. f.; einige machen jedoch hievon eine Ausnahme, wie z. B. Antimon, Arsenik, also gerade solche, die in hohem Grade elektronegatif sind. Bei einer höheren Temperatur, als die ist, welche zum Schmelzen erfordert wird, verflüchtigen sich einige Metalle, andere verflüchtigen sich entweder nicht, oder nur bei einer ausserordentlich hohen Temperatur. — So verflüchtigen sich z. B. Kalium, Arsenik, Cadmium, Zink, Quecksilber, bei einer nicht sehr hohen Temperatur, während Silber erst bei einer durch Brennspiegel oder Sauerstoffgas hervorgebrachten Hitze kocht und in weissen Dämpfen sich erhebt, und Gold selbst bei dieser Hitze kaum ein wenig flüchtig ist.

c) *Schwere.* Man sah ehedem die Schwere als ein sehr charakteristisches Merkmal der Metalle an, und glaubte, dass sich dieselben durch ein beträchtlich grösseres specif.

Gewicht vor allen nicht-metallischen Elementen und deren Verbindungen auszeichnen; durch die Entdeckung des Kaliums und Natriums, welche beide Metalle leichter als Wasser sind, wurde man aber genöthigt, diese Meinung aufzugeben. Hinsichtlich der specif. Schwere finden bei den Metallen sehr grosse Verschiedenheiten statt; Kalium ist leichter als Wasser: Platin, der schwerste Körper, den man kennt, über 21 mal schwerer als Wasser. Uebrigens sind bei weitem die meisten Metalle schwerer, als die nicht-metallischen Elemente. (Vergl. S. 35.)

d) *Dehnbarkeit* und *Hämmerbarkeit*. Diese beiden Worte werden häufig in gleicher Bedeutung gebraucht. Mit den Worten *Dehnbarkeit*, *Streckbarkeit* bezeichnet man jedoch häufiger die Eigenschaft gewisser Metalle, sich zu Draht ziehen zu lassen; mit den Worten: *Hämmerbarkeit*, *Geschmeidigkeit*, die Eigenschaft derselben, durch den Schlag des Hammers oder den Druck des Walzwerks sich in dünne Blätter schlagen zu lassen. Obgleich Dehnbarkeit immer mit Hämmerbarkeit verbunden ist, so sollten doch beide unterschieden werden; denn die Metalle, welche am besten zu Draht sich ziehen lassen, sind nicht immer auch diejenigen, welche sich am besten auswalzen lassen; so lässt sich das Eisen zu sehr feinem Draht ausziehen, aber nicht in sehr dünne Blätter schlagen. Wird ein geschmeidiges Metall längere Zeit fortgehämmert, so bekommt es Risse und würde zuletzt ganz zerreissen; man muss es, um dieses zu vermeiden, zwischen hinein glühen und langsam erkalten lassen. Dieselbe Vorsicht muss bei einem Metall gebraucht werden, welches zu Draht gezogen wird. Während des Hämmerns entwickelt sich Wärme und das specif. Gewicht des Metalls wird vermehrt. Mehrere Metalle zerspringen unter dem Hammer und lassen sich pulvern; das Zink zerspringt bei heftigen Hammerschlägen, lässt sich aber durch behutsamen Druck, wobei es sein krystallinisches Gefüge verliert,

völlig ductil machen; die grösste Geschmeidigkeit zeigt es bei 100 bis 150°, ist dagegen bei 205° so spröde, dass man es zu Pulver stossen kann. — Man hat früher unpassenderweise die geschmeidigen Metalle *ganze*, die spröden, unter dem Hammer zerspringenden, *halbe* Metalle genannt.

e) *Zähigkeit*. Mit diesem Wort bezeichnet man die Eigenschaft, welche den strekbaren Metallen zukommt, im Zustand von Draht ein gewisses Gewicht zu tragen, ohne zu reissen. Die Möglichkeit, ein Metall zu hämmern oder zu Draht ziehen zu können, beruht zwar auf dieser Zähigkeit, aber die strekbarsten und hämmerbarsten Metalle sind desswegen nicht auch die zähesten; so ist z. B. Gold strekbarer als Eisen, aber weit weniger zähe. In Absicht auf Zähigkeit ergibt sich folgende Ordnung: Eisen, Kupfer, Platin, Silber, Gold, Zinn, Zink, Blei.

f) *Härte*. In dieser Beziehung finden sehr grosse Verschiedenheiten bei den Metallen, ja selbst bei einem und demselben Metall oder Metalllegirung unter verschiedenen Umständen statt. Die meisten Metalle sind bis auf einen gewissen Grad weich, und diese Eigenschaft macht es in Verbindung mit ihrer Zähigkeit möglich, sie zu Draht ziehen zu können. Alle bedeutend harte Metalle springen unter dem Hammer. — Wird Stahl (eine Verbindung von Eisen mit sehr wenig Kohle) glühend gemacht und dann *langsam* abgekühlt, so ist er weich und wenig härter als reines Eisen; wird er aber *rasch*, z. B. durch Eintauchen in Wasser, abgekühlt, so wird er bei weitem härter, elastischer und spröder als Eisen. Das umgekehrte Verhalten findet bei einer Legirung von Kupfer und Zinn statt; diese wird weich, wenn sie in glühendem Zustande durch Wasser abgekühlt wird, dagegen sehr hart, wenn sie nach dem Glühen langsam abgekühlt wird. — Blei ist so weich, dass es mit dem Nagel abgekratzt werden kann; Kalium ist bei 0° hart und brüchig, bei + 19° weich, wie Wachs.

g) *Elasticität* und *Klang*. Diese Eigenschaften hängen von der Härte ab, denn nur harte Metalle sind in bedeutendem Grade elastisch und klingend. — Der Stahl wird erst elastisch

und klingend, wenn er glühend gemacht und *rasch* abgekühlt wird; das Glockenmetall, (Verbindung von Kupfer und Zinn) wenn es nach dem Glühen langsam abgekühlt wird. — Uebrigens besitzen doch die meisten Metalle diese beiden Eigenschaften in einem höheren Grade als andere feste Körper.

Die bisher betrachteten Eigenschaften der Metalle bezeichnet man gewöhnlich mit dem Namen der *physischen*, insofern sie sich auf keine Verbindungen der Metalle, wenigstens auf keine Verbindungen mit ponderabelen Körpern, beziehen.

Was nun die allgemeinen *chemischen* Eigenschaften der Metalle betrifft, so haben wir zu betrachten 1) das Verhalten der Metalle zu den bisher betrachteten nicht-metallischen Elementen, 2) das Verhalten derselben zu einander selbst.

A) *Verhalten der Metalle zu den nicht-metallischen Elementen.*

1) *Metalle und Sauerstoff.*

Ich habe schon oben (S. 34. 35.) angeführt, dass die Metalle in Beziehung auf ihr Verhalten zum Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der atmosphärischen Luft in drei Abtheilungen gebracht werden können, und die Metalle namentlich bezeichnet, welche in einer jeden dieser Abtheilungen stehen. Die *erste Abtheilung* begreift diejenigen Metalle, welche sich mit dem Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur verbinden, und deren Oxyde durch blosse Einwirkung der Wärme nicht in Metall und Sauerstoffgas sich zersetzen. Die *zweite Abtheilung* begreift die Metalle, welche bei einer gewissen, bestimmten Temperatur sich mit dem Sauerstoff der Luft verbinden, deren Oxyde aber durch Einwirkung einer höheren Temperatur in Metall und Sauerstoffgas zersetzt werden. Die *dritte Abtheilung* umfasst diejenigen Metalle, welche sich mit dem Sauerstoff der Luft bei keiner Temperatur verbinden.

Ueber die erste Abtheilung ist noch folgendes zu bemerken. Einige Metalle dieser Abtheilung verbinden sich mit dem Sauerstoff des *trockenen* Sauerstoffgases bei der gewöhnlichen Temperatur, wie namentlich das Kalium und vielleicht auch das Mangan. Bei den meisten aber wird hierzu, wenigstens unter den gewöhnlichen Umständen, eine höhere Temperatur erfordert. Nur unter ganz besonderen Umständen verbrennen einige Metalle bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft und verbinden sich mit dem Sauerstoff, die sonst keine Veränderung erleiden. — Wenn namentlich die Oxyde des Eisens, Kobalts, Nickels, durch Wasserstoffgas bei einer Temperatur reducirt werden, welche noch nicht bis zum Glühen reicht, so wird das reducirte Metall pyrophorisch und entzündet sich an der Luft von selbst; wird aber bei der Reduction die Temperatur bis zum Glühen erhöht, so geht diese leichte Entzündlichkeit verloren. Bei einer, durch wenig erhöhte Temperatur bewirkten, Reduction werden die Theilchen des Metalls in eine so grosse Entfernung von einander gebracht, dass das so gebildete Metallskelet, nach Art der porösen Körper, eine bedeutende Menge von Luft verschluckt und verdichtet, wobei so viel Wärme frei wird, dass das Metall, welches sich in einem Zustand höchster mechanischer Vertheilung befindet, sich entzündet. Zwar könnte das während des Abkühlens in den Poren des Metallskelets verdichtete Wasserstoffgas einen Antheil an dieser Erscheinung haben: dass jedoch dieses nicht die einzige Ursache seyn könne, ergibt sich daraus, dass das reducirte Metall, wenn es in Wasser geworfen, dann herausgenommen und getrocknet wird, sich entzündet, so wie das Wasser hinreichend verdampft ist.

Einige Metalle, welche durch den Sauerstoff der Luft entweder gar nicht, oder nur bis auf einen gewissen Grad oxydirt werden, verbinden sich mit demselben, oder werden auf eine höhere Oxydationsstufe gebracht, wenn sie an der Luft in Berührung mit solchen Körpern geglüht werden, zu welchen ihre Oxyde Verwandtschaft haben. — So oxydirt sich das Iridium, an der Luft geglüht, nicht; wird es aber in Berüh-

rung mit Kali beim Zutritt der Luft geglüht, so bildet sich Iridiumoxydkali; so bildet sich beim Glühen von Chromoxyd mit Kali beim Zutritt der Luft, chromsaures Kali; beim Glühen von Manganoxyd mit Kali, unter gleichen Umständen, mangansaures Kali.

Mit Rücksicht auf die besondern Eigenschaften der salzfähigen Basen, welche die Metalle der ersten Abtheilung durch ihre Verbindung mit dem Sauerstoff bilden, kann man dieselben, wie oben ausführlich angegeben wurde, in drei Unterabtheilungen zerfällen. a) Metalle, die mit Sauerstoff Alkalien, b) Metalle, die mit Sauerstoff Erden bilden: *leichte Metalle.* c) Metalle, die mit Sauerstoff eigentliche Metalloxyde bilden: *schwere Metalle.*

Die Metalle lassen sich jedoch nicht blos auf die Weise oxydiren, dass man sie veranlasst, sich mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der atmosphärischen Luft zu verbinden; sie entziehen den Sauerstoff auch mehreren Sauerstoffverbindungen, und werden auf diese Weise oxydirt; die Metalle der dritten Abtheilung können sogar nur durch den Sauerstoff solcher Sauerstoffverbindungen oxydirt werden. — Wir wollen die wichtigsten derselben näher betrachten.

a) *Das Wasser.* Nur solche Metalle, welche durch den Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der atmosphärischen Luft oxydirt werden können, können auch durch das Wasser oxydirt werden; aber bei weitem nicht alle. Sämmtliche Metalle der zweiten und dritten Abtheilung lassen sich durch den Sauerstoff des Wassers nicht oxydiren; unter den Metallen der ersten Abtheilung werden diejenigen, welche mit Sauerstoff verbunden die Alkalien bilden, (1ste Unterabtheilung) durch das Wasser, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, bei der gewöhnlichen Temperatur oxydirt; die Metalle, welche mit dem Sauerstoff die Erden bilden, (2te Unterabtheilung) werden durch das Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur nicht oxydirt, wahrscheinlich aber bei hö-

herer Temperatur. Die übrigen Metalle der ersten Abtheilung, die schweren Metalle dieser Abtheilung, (dritte Unterabtheilung) werden durch das Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur nicht oxydirt, und nur einige zersetzen dasselbe in der Rothglühhitze, wenn man Wasserdämpfe durch das glühende Metall leitet; diese sind: Mangan, Zink, Eisen, Zinn, Antimon, und vielleicht Cadmium. Mit Beihülfe einer Säure zersetzen jedoch diese Metalle das Wasser schon bei der gewöhnlichen, oder bei wenig erhöhter Temperatur. — So wird z. B. Eisen von verdünnter Schwefelsäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst und schwefelsaures Eisenoxydul gebildet; die Säure selbst erleidet dabei keine Zersetzung. — Die Verwandtschaft der Säure zu dem Metalloxyd scheint in diesen Fällen die Zersetzung des Wassers zu begünstigen. Durch die vereinte Wirkung der Luft und des Wassers, oder, was auf dasselbe hinauskommt, durch feuchte Luft oder feuchtes Sauerstoffgas, werden nicht nur mehrere der so eben angeführten Metalle, namentlich das Eisen, Mangan, Zink, sondern selbst solche Metalle bei der gewöhnlichen Temperatur oxydirt, welche, wie das Blei, Kupfer, bei einer höhern das Wasser nicht zu zersetzen vermögen. — Die Neigung mancher Metalloxyde, sich mit Wasser zu Hydraten zu verbinden, so wie die Verdichtung, welche das Sauerstoffgas bei seiner Absorption durch Wasser erleidet, in welchem Zustand dasselbe geneigter seyn dürfte, sich mit dem Metall zu verbinden, möchte die Oxydation der Metalle in diesem Fall begünstigen.

b) *Die Säuren.* Wir hätten zunächst blos die Sauerstoffsäuren zu betrachten, insofern nur diese Sauerstoff an die Metalle abgeben können; mittelbar können jedoch auch die Wasserstoffsäuren zur Oxydation der Metalle beitragen, und in dieser Beziehung kommen auch die Wasserstoffsäuren in Betracht.

α) *Sauerstoffsäuren.*

Die Sauerstoffsäuren oxydiren die Metalle um so leichter, je geringer die Verwandtschaft des Radicals der Säure zu dem Sauerstoff, oder zu einem Theil des Sauerstoffs ist. Diejenigen Säuren, welche bei erhöhter Temperatur die ganze Menge oder einen Theil ihres Sauerstoffs fahren lassen, wie die Salpetersäure, die Schwefelsäure, werden daher zur Oxydation der Metalle vorzugsweise geeignet seyn; die theilweise desoxydirte Säure entweicht gasförmig, während das gebildete Metalloxyd mit einem Theil nicht zersetzter Säure zu einem Metallsalz sich verbindet. Diejenigen Säuren dagegen, welche durch höhere Temperatur nicht zersetzt werden, wie Borsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, und welche schon durch diesen Umstand zu erkennen geben, dass die Verwandtschaft ihres Radicals zu der ganzen Menge des Sauerstoffs, welche sie enthalten, eine sehr grosse ist, sind nur im Stande, die sehr leicht oxydirbaren Metalle, namentlich das Kalium und Natrium zu oxydiren, wobei ein Theil des Radicals entweder in Freiheit gesetzt wird, oder mit dem überschüssigen Metall sich verbindet, und das gebildete Metalloxyd mit einem Theil unzersetzter Säure in Verbindung tritt. — So bildet sich bei der Einwirkung des Kaliums auf Borsäure: Bor und borsaures Kali; auf Phosphorsäure: Phosphorkalium und phosphorsaures Kali; auf Kohlensäure: Kohle und Kali, oder, bei überschüssiger Kohlensäure, Kohle und kohlensaures Kali. — Die zusammengesetzten, organischen Säuren bewirken im Allgemeinen die Oxydation der Metalle nie durch ihren eigenen Sauerstoff, sondern blos, insofern sie die Zersetzung des Wassers veranlassen.

Unter den Sauerstoffsäuren werden die Salpetersäure und Schwefelsäure beinahe ausschliessend zur Oxydation der Metalle angewendet. Die *Salpetersäure* oxydirt und löst bei weitem die meisten Metalle auf; nur das Chrom, Wolfram, Tantal, Titan, Cerium, Rhodium, Iridium, Gold, Platin werden von dieser

Säure entweder gar nicht, oder nur äusserst wenig angegriffen; alle übrige Metalle werden durch dieselbe oxydirt, es bildet sich in der Regel ein salpetersaures Metallsalz, oder das Metall wird in seltenen Fällen (Zinn und Antimon) in ein in der Säure unlösliches Oxyd verwandelt, wenn die Salpetersäure in concentrirtem Zustand, oder bei Anwendung einer höheren Temperatur, einwirkte. Durch die Zersetzung der Salpetersäure bildet sich entweder Stickgas oder Stickoxydul- oder Stickoxyd-Gas, und sehr häufig auch, vermöge einer gleichzeitig erfolgenden Zersetzung des Wassers, salpetersaures Ammoniak.

Alle Metalle, welche durch die Salpetersäure nicht oxydirt werden, werden auch von der *Schwefelsäure* nicht angegriffen, und ausser diesen wird noch das Palladium und Uran, welche Metalle durch Salpetersäure oxydirbar sind, von der Schwefelsäure nicht oxydirt; alle übrige Metalle lassen sich durch die Schwefelsäure oxydiren. Die sehr leicht oxydirbaren Metalle, Kalium und Natrium, werden durch das in der concentrirten Schwefelsäure enthaltene Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur augenblicklich, unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von schwefelsaurem Metalloxyd oxydirt; auf andere Metalle, die weniger leicht als diese, aber doch auch leicht oxydirbar sind, wie Zink, Eisen u. s. f., wirkt die *concentrirte* Schwefelsäure (verdünnte löst sie bekanntlich unter Wasserstoffgas-Entwicklung sehr leicht auf) bei der gewöhnlichen Temperatur sehr langsam ein, indem auch hier das Metall nicht durch den Sauerstoff der Säure, sondern durch den Sauerstoff des in der Säure enthaltenen Wassers oxydirt, mithin Wasserstoffgas entwickelt wird; bei höherer Temperatur erst, z. B. bei $+200°$, wird die Säure selbst zersetzt, es entwickelt sich schwefligsaures Gas und ein schwefelsaures Metallsalz wird gebildet; dann scheint fast gar kein Wasser mehr zersetzt zu werden, denn nur im Anfang entwickelt sich Was-

serstoffgas, später blos schwefligsaures Gas. Alle Metalle, welche das Wasser nicht zersetzen, wie z. B. Kupfer, Quecksilber, Silber, werden durch die Schwefelsäure blos bei erhöhter Temperatur, unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas, oxydirt.

β) *Wasserstoffsäuren.*

Die Wasserstoffsäuren, welche, insofern sie keinen Sauerstoff enthalten, die Metalle nicht oxydiren können, scheinen im Allgemeinen die Oxydation einiger derselben dadurch zu befördern, dass sie die Zersetzung des Wassers begünstigen. Die Salzsäure namentlich löst nur diejenigen Metalle, unter Wasserstoffgasentwicklung, auf, welche das Wasser zersetzen; die Annahme scheint daher mehr für sich zu haben, dass in diesen Fällen das Wasser, und nicht die Säure zersetzt werde, d. h. dass das entwickelte Wasserstoffgas von dem Wasser, und nicht von der Salzsäure herstamme, und dass ein salzsaures Metalloxyd, nicht ein Chlormetall entstehe: denn im andern Fall sollte man erwarten dürfen, dass auch solche Metalle, welche, wie das Kupfer, Wissmuth u. s. f. das Wasser nicht zersetzen, von der Salzsäure aufgelöst werden, was nicht der Fall ist. — Die Flusssäure dagegen löst auch solche Metalle, die das Wasser nicht zersetzen, wie Tantal, unter Wasserstoffgasentwicklung auf, und auch das Silicium, welches durch Wasser nicht oxydirt werden kann, löst sich in der Flusssäure unter Wasserstoffgasentwicklung auf; die Auflöslichkeit dieser Körper in Flusssäure scheint daher von ihrer Neigung, sich mit dem Radical dieser Säure zu verbinden, abzuhängen; und wenn gleich auf diese Weise eine Oxydation der Metalle nicht unmittelbar bewirkt wird, so wird sie doch mittelbar möglich gemacht, insofern ein solches Fluormetall entweder durch Zersetzung des Wassers in ein fluorwasserstoffsaures Metalloxyd verwandelt wird, oder doch das in demselben enthaltene Me-

tall durch Zusatz eines andern oxydirten Körpers, dessen Radical sich mit dem Fluor verbindet, oxydirt werden kann. Ausserdem löst die Fluorwasserstoffsäure, wenn sie mit Salpetersäure gemischt wird, unter Entwicklung von Salpetergas, Körper auf, die weder die Salpetersäure noch die Flusssäure für sich auflösen, wie namentlich geglühtes Silicium, metallisches Titan. Es scheint, dass hiebei der Wasserstoff der Flusssäure mit einem Theil Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser, und das Fluor mit dem Metall zu Fluormetall sich verbindet.

c) *Metalloxyde.* Die Metalle lassen sich auch durch die Oxyde anderer Metalle oxydiren, theils indem sie mit denselben erhitzt werden, theils indem sie in eine Flüssigkeit gebracht werden, welche dieses Metalloxyd aufgelöst enthält; in dem ersten Fall hängt der Erfolg bisweilen von der Temperatur ab. — So wird Kalium fast durch alle Metalloxyde, mit welchen es erhitzt wird, oxydirt und in Kali verwandelt; aber das Eisenoxydul verwandelt zwar das Kalium bei wenig erhöhter Temperatur in Kali, während umgekehrt das Eisen bei der Schmelzhitze des Gusseisens durch das Kali in Eisenoxydul verwandelt wird, wobei die Verflüchtigbarkeit des Kaliums die Zersetzung des Kalis mit zu bedingen scheint. — Wenn man in die Auflösung eines Metalloxydes in einer sauren oder alkalischen Flüssigkeit ein anderes Metall legt, welches zu dem Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft hat, als das aufgelöste, und dessen Oxyd zugleich auflöslich ist in der Säure oder dem Alkali, welche das erstere aufgelöst halten, so verbindet sich das hineingelegte Metall mit dem Sauerstoff des aufgelösten, welches nun metallisch ausgeschieden wird. — So bildet sich, wenn man in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd metallisches Eisen oder Zink bringt, schwefelsaures Eisenoxydul oder Zinkoxyd, und das Kupfer wird metallisch ausgeschieden; so wird ferner Zink durch den Sauerstoff des in Kali aufgelösten Bleioxyds oxydirt, und das Blei metallisch ausgeschieden, während das gebildete Zink-

oxyd in der Kalilauge sich auflöst; Eisen dagegen lässt sich, seiner grösseren Verwandtschaft zum Sauerstoff ungeachtet, durch den Sauerstoff des Bleioxyds auf diese Weise nicht oxydiren, weil das Eisenoxydul in Kalilauge nicht auflöslich ist.

d) *Salze.* Nur solche Salze, welche Sauerstoffsäuren enthalten, in denen der Sauerstoff lose gebunden ist, und welche die Säure in höherer Temperatur nicht unzersetzt zurückzuhalten vermögen, wie namentlich die salpetersauren und chlorsauren Salze, oxydiren die Metalle, mit welchen sie erhitzt werden; bei den salpetersauren Salzen wird diese Oxydation noch überdiess durch die Verwandtschaft der Basis zu dem gebildeten Metalloxyd häufig begünstigt. — Rhodium und Iridium, welche sich auf nassem Wege nicht oxydiren lassen, werden durch Erhitzen mit salpetersaurem Kali oxydirt; dessgleichen Chrom, Tantal, Titan, welche durch Kochen mit Salpetersäure nicht oxydirt werden. Arsenik, Antimon u. s. f. verpuffen, mit chlorsaurem Kali gemengt, sowohl durch Erhitzung, als oft auch durch den Stoss. — Durch schwefelsaure Salze können die Metalle nur dann in höherer Temperatur oxydirt werden, wenn das Salz, für sich erhitzt, die Säure fahren lässt. — So wirken die neutralen schwefelsauren Alkalien, die in höherer Temperatur die Säure nicht fahren lassen, in der Glühhitze nicht oxydirend auf Metalle ein, wohl aber die schwefelsauren Erden und die meisten schwefelsauren schweren Metalloxyde, weil sie durch höhere Temperatur in Säure und Metalloxyd zersetzt werden.

e) Mittelbar endlich lassen sich bei weitem die meisten Metalle auf die Weise oxydiren, dass man sie mit *Chlor* (oder auch mit Brom oder Jod) verbindet; es entstehen Chlormetalle, die in der Regel im Wasser auflöslich sind. Nimmt man an, dass diese Chlormetalle als *salzsaure Metalloxyde* im Wasser sich auflösen, so würden in diesem Falle die Metalle durch den Sauerstoff des Wassers oxydirt; nimmt man dagegen an, dass die Chlormetalle *als solche* im Wasser sich lösen, so würde die Oxydation der Metalle erst durch

Zusatz einer andern Salzbasis, z. B. des Kalis, hervorgebracht, indem der Sauerstoff des Kalis mit dem Metall zu Metalloxyd, und das Kalium mit dem Chlor zu Chlorkalium sich verbände. — Auf diese Weise lässt sich z. B. das Gold und Platin, auf welche kochende Salpetersäure und Schwefelsäure keine Einwirkung zeigt, oxydiren, indem man das erstere dieser Metalle mit Chlor erhitzt, oder indem man beide mit wässrigem Chlor oder einer Mischung von Salpetersäure und Salzsäure (Königswasser) erwärmt.

In dem bisher Angeführten wurden die allgemeinen Methoden angegeben, durch welche die Metalle oxydirt werden können, wobei das Metalloxyd entweder sogleich isolirt erhalten wird, wie bei der Oxydation durch Sauerstoffgas oder durch Wasser ohne Zusatz einer Säure, oder das gebildete Metalloxyd in Verbindung mit einer Säure (was der gewöhnlichere Fall ist) oder mit einer Basis, tritt. In den ersten der beiden letzteren Fälle lässt sich das Metalloxyd theils dadurch isolirt darstellen, dass man eine stärkere Basis zusetzt, welche sich mit der Säure verbindet und das Metalloxyd niederschlägt, theils dadurch, dass man die mit dem Metalloxyd verbundene Säure durch eine höhere Temperatur verjagt. — So werden namentlich durch kaustisches Kali die Metalloxyde aus ihren Auflösungen in Säuren, gewöhnlich in Verbindung mit Wasser, als *Hydrate* niedergeschlagen, aus welchen das Wasser durch Erhitzen verjagt werden kann; auch kohlensaures Kali kann in der Regel angewendet werden: das Metalloxyd fällt dann in Verbindung mit Kohlensäure nieder, welche durch Glühen ausgetrieben werden kann. Eine der am häufigsten angewendeten Methoden, die Metalloxyde isolirt darzustellen, ist aber die, dass man das Metall in Salpetersäure auflöst, die Auflösung abdampft, und das trockene salpetersaure Salz glüht. Alle Metalle, welche sich in Salpetersäure auflösen, und deren Oxyde durch eine höhere Temperatur nicht zersetzt werden, lassen sich auf diese Weise in Oxyd verwandeln. Zugleich gibt diese Methode ein sehr einfaches Mittel an die Hand, die Zusammensetzung der Metalloxyde zu bestimmen, indem

die Gewichtszunahme, welche eine gegebene Menge von Metall bei dieser Operation erleidet, dem zu dem Metall hinzugekommenen Sauerstoff entspricht. — Auch die meisten schwefelsauren Metallsalze werden durch Glühen in entweichende Schwefelsäure oder schwefligsaures Gas und Sauerstoffgas, und zurückbleibendes Metalloxyd zersetzt; aber theils wird zur Verjagung der Schwefelsäure eine weit höhere Temperatur erfordert, als zur Verjagung der Salpetersäure, theils bleibt oft ein kleiner Theil Schwefelsäure mit dem Metalloxyd verbunden zurück, welcher durch Hitze nicht ausgetrieben werden kann; überdiess lassen sich die schwefelsauren Alkalien nicht, wie es bei den salpetersauren der Fall ist, durch Hitze zersetzen. — Es versteht sich von selbst, dass die Metalloxyde aus ihren Verbindungen mit feuerfesten Säuren, wie Borsäure, Phosphorsäure, durch Hitze nicht ausgeschieden werden können.

Die Veränderungen, welche die Metalle bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff im Allgemeinen erleiden, sind folgende: Ihr Glanz, ihr Zusammenhang, ihre Hämmerbarkeit, ihre Zähigkeit, kurz alle die physischen Eigenschaften, welche sie als metallische Elemente charakterisiren, sind verloren gegangen: man findet sie in einen erdartigen, weissen oder gefärbten Körper verwandelt. Ihr absolutes Gewicht zeigt sich vergrössert, dagegen ist das specifische Gewicht bei weitem der meisten Metalloxyde (mit Ausnahme der Oxyde des Kaliums und Natriums) geringer als das der Metalle, aus welchen sie entstanden sind.

Bisher war nur von den Methoden die Rede, durch welche die Metalle *überhaupt oxydirt* werden können. Es findet nun aber der wichtige Umstand statt, von dem ebenfalls schon mehrmals die Rede gewesen ist, dass die meisten Metalle mit dem Sauerstoff in mehr als einem Verhältniss sich verbinden und verschiedene Oxyde bilden können. Es ist bereits bemerkt worden, dass die Metalle nicht immer durch eine jede der angegebenen Methoden oxydirt werden können, dass z. B. die edlen Metalle nicht durch das Sauerstoffgas, Gold und Platin nicht durch Salpetersäure,

Rhodium und Iridium, Chrom, Tantal, Titan, Zirconium nicht durch Königswasser oxydirt werden können; es muss nun noch zugesetzt werden, dass die verschiedenen Oxyde eines Metalls, theils durch verschiedene Methoden der Oxydation, theils durch eine und dieselbe Methode, aber unter verschiedenen Umständen, dargestellt werden können. — So kennt man bei dem Blei mit Bestimmtheit 3 Oxydationsstufen, ein gelbes, rothes und braunes Oxyd, von denen das gelbe die geringste, das braune die grösste Menge von Sauerstoff enthält; die beiden ersteren werden durch Erhitzen des Bleis an der Luft erhalten, das gelbe bildet sich immer bei sehr hoher Temperatur, indem das rothe bei dieser Temperatur in gelbes und in Sauerstoffgas sich zersetzt; das rothe bildet sich, wenn man das gelbe längere Zeit an der Luft bis zum *Dunkelrothglühen* erhitzt; das braune bildet sich auf diese Weise gar nicht, sondern wird hauptsächlich erhalten bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das rothe, wobei gelbes sich bildet, das sich mit der Salpetersäure verbindet. — Das Quecksilber bildet mit Sauerstoff ein schwarzes, mit mehr Sauerstoff ein rothes Oxyd; nur das rothe bildet sich beim Erhitzen des Quecksilbers an der Luft; beide bilden sich bei der Einwirkung der Salpetersäure oder Schwefelsäure auf Quecksilber: das schwarze bei überschüssigem Quecksilber, das rothe bei überschüssiger Säure, die in höherer Temperatur auf das Metall einwirkt. — Einige Metalle scheinen sich mit dem Sauerstoff nur in einem einzigen Verhältniss verbinden zu können, wenigstens kennt man bis jetzt bei den Metallen der Erden nur eine einzige Oxydationsstufe.

Was die Natur der verschiedenen Oxyde betrifft, so sind, wie oben (S. 56. ff.) ausführlich erörtert wurde die meisten derselben *Salzbasen*, d. h. sie können sich mit Säuren zu Salzen verbinden; andere sind selbst Säuren, und noch andere sind weder Salzbasen noch Säuren, sondern Suboxyde oder Superoxyde.

Die Metalle halten in ihren verschiedenen Oxydationsstufen die verschiedenen Portionen von Sauerstoff mit verschiedener Kraft gebunden, und man kann nicht sagen, dass

die

die höchste oder die niedrigste Oxydationsstufe immer auch diejenige sey, in welcher die stärkste chemische Verwandtschaft zwischen dem Metall und dem Sauerstoff statt findet. So verlieren die Superoxyde sehr leicht, durch Einwirkung von Säuren oder einer höheren Temperatur, diejenige Portion Sauerstoff, welche das Oxyd zu einem Superoxyd macht, und verwandeln sich dabei in Oxyde. Auch die metallischen Säuren erhalten nur durch ihre Verbindung mit Salzbasen einen grösseren Bestand, isolirt verlieren sie mehr oder weniger leicht diejenige Portion Sauerstoff, welche ihre saure Natur bedingt: die Chromsäure z. B. wird durch höhere Temperatur in Chromoxydul und Sauerstoffgas zersetzt, eben so die Arseniksäure; die Mangansäure zersetzt sich noch viel leichter. Die Suboxyde verwandeln sich bei Einwirkung von Säuren in Metall und Oxyd. Wenn ein Metall 2 Oxyde bildet, welche beide Salzbasen sind, so ist es bald die niederere, bald die höhere Oxydationsstufe, in welcher die Verbindung desselben mit dem Sauerstoff die kräftigste ist; so ist es bei dem Quecksilber, dem Kupfer, die höhere; bei dem Eisen dagegen scheint es die niederere zu seyn.

Die Verbindungen der Metalle mit dem Sauerstoff sind von mehr oder weniger lebhaften *Verbrennungs-Erscheinungen* begleitet. Wenn die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff eine sehr grosse ist, so erfolgt die Verbindung unter lebhafter Licht- und Wärme-Entwicklung, auch wenn das Metall nicht unmittelbar durch Sauerstoffgas, sondern durch den in einem andern Oxyd enthaltenen Sauerstoff oxydirt wird. — So oxydirt sich Kalium auf Kosten der meisten oxydirten Körper unter Wärmeentwicklung, die sich bisweilen zu der lebhaftesten Verbrennungserscheinung steigert. Eisenoxydul und Manganoxydul verwandeln das Kalium ohne, Eisenoxyd und Manganoxyd dagegen mit Feuererscheinung in Kali, weil der Sauerstoff, wenn er sich weniger innig mit Körpern verbindet, von der in ihm enthaltenen Wärmemenge nicht so viel abgibt, als wenn er eine innigere Verbindung eingeht, die Portion Sauerstoff aber, welche das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt, weniger innig mit dem Eisen verbunden ist, als diejenige, welche das Eisen in Eisenoxydul verwandelt. — Dass diejenigen

Metalle, welche flüchtig sind, wie Zink, Arsenik, an der Luft und im Sauerstoffgas mit *Flamme* brennen, wurde oben schon angeführt.

Den Process, durch welchen einem mit Sauerstoff verbundenen Metall der Sauerstoff wieder entzogen, und das Metall in den metallischen Zustand zurückgeführt wird, nennt man, wie ebenfalls schon bemerkt wurde, *Reduction*. Vieles von dem, was über die verschiedenen Methoden, die Metalle zu oxydiren, angeführt worden ist, weist zugleich auf die Mittel hin, den Metalloxyden den Sauerstoff zu entziehen. So lässt sich im Voraus erwarten, dass diejenigen Metalloxyde, deren Metalle durch Erhitzen an der Luft nicht oxydirt werden können, (edle Metalle) durch eine blosse höhere Temperatur reducirt werden; es ergibt sich ferner, dass diejenigen Metalloxyde, deren Metalle den edlen sich anschliessen, wie Quecksilber, Palladium u. s. f., gleichfalls durch eine Temperatur zersetzt werden, welche diejenige übersteigt, bei welcher sie sich gebildet hatten; dass aus Metallauflösungen die Metalle metallisch niedergeschlagen werden durch andere Metalle, welche eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, wie Goldoxyd aus seinen Auflösungen durch Silber metallisch niedergeschlagen wird, Silberoxyd durch Quecksilber, Quecksilberoxyd durch Wissmuth, Wissmuthoxyd durch Kupfer, Kupferoxyd durch Zinn, Zinnoxyd durch Zink u. s. f. Bei dieser letzten Art von Reduction wirkt noch ein anderer Umstand, als die grössere Verwandtschaft des in die Auflösung tretenden Metalls zum Sauerstoff, mit; das reducirende Metall bedeckt sich nemlich mit einer dünnen Haut des reducirten, und durch die Berührung dieser beiden heterogenen Metalle tritt ein elektrischer Process ein, wobei das reducirende Metall positif, das reducirte negatif elektrisch ist. Dieser elektrische Process bewirkt nun eine Zersetzung des aufgelösten Metallsalzes, unabhängig von der verschiedenen Affinität des reducirenden

und des reducirten Metalls zum Sauerstoff, wobei das Metall des Metallsalzes an dem negativen Pol sich ansammelt, die Säure und der Sauerstoff aber mit dem reducirenden Metall sich verbindet, ganz auf dieselbe Weise, wie aus einer verdünnten Auflösung von Kupfer, die auf ein polirtes Platinblech ausgegossen ist, sogleich metallisches Kupfer auf das Pla in an den Stellen niedergeschlagen wird, wo dasselbe mit einem Zinkstab berührt wird. — Auf ähnliche Weise werden aus ihren Auflösungen in Kalilauge: Bleioxyd, Zinnoxyd durch Zink, Telluroxyd durch Zinn; Kupferoxyd aus seiner Auflösung in Ammoniak durch Zink, metallisch niedergeschlagen, weil Zinnoxyd und Zinkoxyd in Alkalien auflöslich sind.

Die allgemeinste Methode, den Metalloxyden den Sauerstoff zu entziehen, ist aber die, dass man andere Körper, welche eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, als das Metall, bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur auf die Metalloxyde einwirken lässt. Diese Körper werden hierzu um so tauglicher seyn, je weniger sie selbst geneigt sind, mit dem Metall sich zu verbinden. Der *Wasserstoff*, der nur mit sehr wenigen Metallen, und zwar nur unter besondern Umständen, Verbindungen eingeht, ist eines der vorzüglichsten Mittel, die Metalle aus ihrer Verbindung mit Sauerstoff rein darzustellen. Das Metalloxyd wird zu diesem Ende in einer gläsernen, oder, wenn eine sehr hohe Temperatur erfordert wird, in einer porzellanenen Röhre erhitzt, durch welche Wasserstoffgas durchgeleitet wird, das zuvor durch eine mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre hindurchgeht, um getrocknet zu werden; das andere Ende der Glas- oder Porzellan-Röhre wird mit einem Kork verschlossen, in welchen eine sehr enge, an beiden Enden offene, gläserne Röhre eingepasst ist. Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser, welches theils in dem überschüssigen Wasserstoffgas verdampft und fortgeführt wird, theils in der engen Röhre sich verdichtet. Sobald diese in-

wendig trocken wird, entfernt man das Feuer und lässt die Röhre, in welcher die Reduction vorgenommen wird, erkalten, indess beständig trockenes Wasserstoffgas durchstreicht, bis der Apparat ganz kalt ist. Das Metall ist nun reducirt, aber selten war die Hitze so stark, dass es geschmolzen ist. Alle Metalle, welche zu dem Sauerstoff eine geringere Verwandtschaft haben, als das Eisen, werden auf diese Weise durch den Wasserstoff reducirt; die Alkalien und Erden aber, so wie die Zink-, Cerium-, Titan-, Mangan-, Tantal-, Chrom-, Vanadin-Oxyde werden nicht durch Wasserstoff zu Metall reducirt.

Der Körper, dessen man sich zur Reduction der Metalloxyde am gewöhnlichsten, und im Grossen immer bedient, ist die *Kohle*. Durch die Kohle lassen sich nicht nur alle diejenige Metalloxyde reduciren, welche durch den Wasserstoff reducirt werden, sondern ausserdem noch mehrere andere, welche durch den Wasserstoff nicht reducirt werden, wie alle so eben angeführte Metalloxyde und sogar einige Alkalien. Ja selbst die Erden werden durch die Kohle reducirt, wenn man sie in Berührung mit einem andern Metall oder leichter reducirbaren Metalloxyd erhitzt, wobei dieses durch seine Neigung, sich mit dem Radical der Erde zu verbinden, zur Reduction der Erde mitwirkt. So erhält man durch Weissglühen eines Gemenges von Beryllerde, Eisen oder Eisenoxyd, und Kohle, kohlenstoffhaltiges Beryllium-Eisen. Bei dieser Reduction durch Kohle verbindet sich der Sauerstoff des Metalloxyds mit der Kohle in der Regel zu Kohlenoxydgas, wenn die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff nicht zu gering ist, in welchem Fall viel kohlensaures Gas sich bildet; und auch bei grösserer Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff bildet sich, besonders anfangs, etwas kohlensaures Gas.

Im Grossen werden alle Reductionen der Metalloxyde mittelst Kohle bewerkstelligt; so werden das Eisen, das Zink, das Zinn aus ihrer Verbindung mit Sauerstoff durch Glühen mit Kohle

dargestellt. Bei Versuchen im Kleinen verrichtet man diese Operation in feuerfesten Thontiegeln, namentlich in hessischen Tiegeln, welche bei einer sehr grossen Unschmelzbarkeit den Vortheil gewähren, dass sie die grössten Wechsel der Temperatur ertragen, ohne zu springen. Entweder wird das Metalloxyd mit Kohle gemengt in den Tiegel gebracht, und dieser mit einem Deckel von derselben Masse, oder mit einem umgekehrten ähnlichen Tiegel zugedeckt und die Zwischenräume mit feuerfestem Thon verklebt; oder man füllt den Tiegel mit einem passenden Stück Kohle aus, bohrt in diese ein Loch, welches hinreichend gross ist, um das, nicht mit Kohle gemengte, Metalloxyd aufzunehmen, verschliesst das Loch mit einem Propf aus Kohle und den Tiegel selbst mit einem Deckel oder andern Tiegel, wie zuvor. Das Metalloxyd wird hier reducirt, ohne dass es mit der Kohle gemengt zu werden nöthig hätte. Häufig füttert man den Tiegel inwendig mit Kohlenpulver aus, indem man dieses mit ganz wenig Leinsaamenmehl oder mit etwas angerührtem Thon mengt, und mit Wasser zu einem steifen Teig anmacht. Der Deckel des Tiegels hat gewöhnlich in seiner Mitte einen kleinen viereckigen Ansatz, durch welchen eine feine Oeffnung schief hindurchgeführt ist, damit die sich entwickelnden Gasarten einen Ausweg finden. Gewöhnlich wird dann noch ein Flussmittel zugesetzt, welches einen zweifachen Nutzen hat: 1) die Einwirkung der Luft auf das geschmolzene Metall, wodurch dasselbe an seiner Oberfläche sich wieder oxydiren würde, zu verhindern; 2) zu bewirken, dass die reducirten Metalltheile sich zu einem Klumpen sammeln; durch die Bewegung nemlich, welche die sich entwickelnden Gase in dem geschmolzenen Flussmittel hervorbringen, bekommen die zerstreuten metallischen Theile Gelegenheit, sich mit einander zu vereinigen. Als Flussmittel gebraucht man gewöhnlich ein metallfreies Glas, bisweilen mit Flussspath; seltener wird der kostspieligere Borax angewendet. Man befestigt den Tiegel auf einer kleinen irdenen cylindrischen Unterlage mittelst feuerfesten Thons und erhitzt denselben in einer Esse, die durch einen Blasebalg angefacht wird, entweder mit Holzkohlen, oder mit Steinkohlen, welche eine grössere, oder mit abgeschwefelten Steinkohlen (Coaks), welche die stärkste Hitze geben. —

Ein grosser Uebelstand bei diesen Reductionen mittelst Kohle ist aber der, dass man die Metalle in den meisten Fällen mit Kohlenstoff verunreinigt erhält, wodurch ihre Eigenschaften bisweilen sehr modificirt werden, wie dieses bei dem Eisen auf die ausgezeichnetste Weise der Fall ist. Auch der angewandte Fluss gibt Veranlassung zu Verunreinigung; durch einen Fluss von reinem Glas kann das Metall durch Silicium, durch einen Fluss von grünem Glas, durch Silicium, Eisen und Aluminium, durch einen Fluss, der Borax enthält, durch Bor verunreinigt werden. Diese Verunreinigungen kann man, wenigstens dem grössten Theil nach, dadurch vermeiden, dass man dem Metalloxyd nicht mehr Kohle beimengt, als zu seiner Reduction erfordert wird; aus dem bekannten Sauerstoffgehalt des Metalloxyds berechnet man nemlich die Menge der Kohle, welche mit dem Sauerstoff Kohlenoxydgas bilden würde. Da jedoch leicht auch etwas kohlensaures Gas sich bildet, in welchem Fall eine geringere Menge von Kohle bei der Reduction verbraucht wird, so nimmt man lieber, um jeden Ueberschuss von Kohle zu vermeiden, etwas weniger Kohle, als zur Bildung von Kohlenoxydgas erfordert würde. Auf diese Weise wird dann nicht nur eine Verunreinigung des Metalls mit Kohle, sondern auch mit Silicium, Aluminium, Bor u. s. f. verhütet, weil das leichter reducirbare Metalloxyd alle Kohle verzehrt, bevor diese auf solche schwer reducirbare Körper, wie Kieselerde, Alaunerde, reducirend einwirken konnte.

Ausser dem Wasserstoff und der Kohle ist es vorzüglich das leicht oxydirbare *Kalium*, dessen man sich zur Reduction der Metalloxyde auf trockenem Wege, jedoch nur in seltenen Fällen, bedient. Den Ueberschuss des Kaliums entfernt man dann durch Wasser, welches, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, dasselbe in Kali verwandelt. — Häufig bedient man sich übrigens zur Reduction des sogenannten schwarzen Flusses, d. h. eines Gemenges von Kohle und

kohlensaurem Kali. Dieser wirkt nicht blos durch seinen Gehalt an Kohle reducirend, sondern auch durch die Kaliumdämpfe, welche sich aus demselben in hoher Temperatur entwickeln, und dadurch, dass sie die ganze Masse durchdringen, die Reduction durch Kohle sehr kräftig unterstützen. — Dass übrigens, je nach Verschiedenheit der Temperatur, ein Metall bald reducirend, bald oxydirend auf ein anderes einwirken kann, dass namentlich das Eisenoxyd von Kalium bei wenig erhöhter Temperatur, Kali dagegen von Eisen in der Weissglühhitze reducirt wird, wurde schon angeführt.

Noch gibt es einige besondere Arten von Reduction der Metalloxyde, die nur auf wenige Fälle sich beziehen. So werden einige von den edlen Metallen durch das blosse Sonnenlicht reducirt, — namentlich scheidet sich aus einer neutralen Goldauflösung auf der Oberfläche und an der der Sonne zugekehrten Seite metallisches Gold aus, was jedoch aus einer Trennung des Goldes vom Chlor erklärt werden müsste, insofern angenommen würde, dass das Chlorgold als solches sich im Wasser löse; — so werden mehrere edle Metalle aus ihren Auflösungen in Säuren durch die Oxydulsalze des Eisens und Zinns dadurch reducirt, dass sich das Oxydul durch den Sauerstoff des edlen Metalls in Oxyd verwandelt, welches dann zu der Säure, mit welcher es verbunden war, noch diejenige aufnimmt, welche dem Oxyd des edlen Metalls angehörte. — Das Gold z. B. wird aus seinen Auflösungen durch schwefelsaures Eisenoxydul metallisch niedergeschlagen und rein erhalten; die Zinnoxydulauflösungen lassen sich hierzu nicht so gut anwenden, weil das gebildete Zinnoxyd in Säuren wenig auflöslich ist und zugleich mit dem Metall niederfällt; — so werden mehrere leicht reducirbare Metalle, wie Silber, Gold, Quecksilber, Kupfer aus ihren Auflösungen in Säuren durch Phosphor sowohl als durch phosphorige Säure, Bleioxyd aus seiner Auflösung in Kalilauge durch Phosphor metallisch niedergeschlagen.

Endlich bietet noch die voltasche Säule durch die mäch-

tige Kraft, mit welcher sie Verbindungen trennt, ein Mittel zur Reduction der Metalloxyde dar. Hiebei kommt in Betracht, dass 1) die Oxyde in vollkommen trockenem Zustand das elektrische Fluidum zu wenig leiten, und aus diesem Grunde nicht zersetzt werden, und dass, 2) wenn solche Oxyde in einer Auflösung sich befinden, auch in dem Falle keine Zersetzung eintritt, wenn die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff sehr gross ist, weil dann die ganze Kraft der Säule in der Zersetzung des Wassers sich erschöpft. Daher kommt es, dass vollkommen trockenes Kali nicht reducirt wird, sondern blos, wenn es leicht befeuchtet ist, dass es dagegen gleichfalls nicht reducirt wird, wenn es sich in verdünnter wässriger Lösung befindet; daher kommt es, dass Alaunerde, Beryllerde, Yttererde, Kieselerde u. s. f. unter keinerlei Umständen zersetzt werden, weil sie im Wasser völlig unauflöslich sind, und wenn sie durch Säuren oder Alkalien auflöslich gemacht werden, die Wirkung der Säule auf Zersetzung des Wassers und des gebildeten Salzes sich beschränkt, wobei die Säure am positiven, die unzersetzte Basis aber am negativen Pol sich ansammelt. Sehr viele Metalloxyde übrigens, und sogar mehrere solche, deren Metalle zu dem Sauerstoff eine grosse Verwandtschaft haben, werden durch die Einwirkung der Voltaschen Säule aus ihren Auflösungen reducirt.

Die Reduction der Metalloxyde durch die Voltasche Säule ist auch in historischer Hinsicht sehr merkwürdig, weil man auf diese Weise zuerst die Metalle der Alkalien kennen lernte, eine Entdeckung, welche in der Geschichte der Chemie an sich und ihrer bedeutenden Folgen wegen eine grosse Epoche macht. — Der Begriff von *Reduction* wird gewöhnlich auf Metalloxyde beschränkt, welche durch Entziehung ihres Sauerstoffgehalts zu Metallen reducirt werden. In dieser Beschränkung ist das Wort Reduction auch hier genommen worden. Würde man aber diesen Begriff auf jeden Process, durch

welchen ein Metall *aus irgend einer seiner Verbindungen* isolirt dargestellt wird, ausdehnen, so würden noch andere Methoden der Reduction, als die bisher angeführten, in Betracht kommen, insofern die Verbindung eines Metalls mit Sauerstoff zunächst in eine Verbindung des Metalls mit einem andern Element, und aus dieser letzteren erst das Metall isolirt dargestellt würde. Dieses ist namentlich bei den Erden der Fall, welche zunächst in Chlormetalle verwandelt werden, aus welchen dann erst das Erdmetall mittelst Kalium isolirt erhalten wird (vergl. S. 109.); dieses ist ferner bei dem Uranoxyd der Fall, welches durch Salzsäure zuerst in Chloruran verwandelt wird, das man hierauf (vergl. S. 87.) durch Wasserstoffgas zersetzt u. s. f.

2) *Metalle und Chlor.*

Die Metalle verbinden sich mit dem Chlor selbst noch begieriger als mit dem Sauerstoff, und das Chlor zersetzt einige Metalloxyde, wie Silberoxyd, schon bei der gewöhnlichen, andere, wie Kali, bei höherer Temperatur, unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Bildung von Chlormetall. Mehrere Metalle, besonders wenn sie pulverisirt oder in dünnen Blättchen in Chlorgas gebracht werden, verbinden sich bei der gewöhnlichen Temperatur mit demselben unter Feuerentwicklung: so das Kalium, Arsenik, Antimon, Wissmuth, Zinn, Kupfer; bei andern, wie Natrium, Zink, Tellur, Eisen, Mangan, wird eine Temperaturerhöhung erfordert, wenn eine Feuerentwicklung statt finden soll; bei noch andern, wie Kobalt, Nickel, Blei, Silber und Gold geht die Verbindung bei keiner Temperatur unter Feuerentwicklung vor sich. Man erhält 1) sämmtliche Chlormetalle durch Behandlung des Metalls mit trockenem Chlorgas, wobei in den meisten Fällen die Verbindung schon bei der gewöhnlichen Temperatur erfolgt, und nur sehr selten Beihülfe von Wärme erfordert wird; 2) erhält man mehrere Chlormetalle durch Behandlung von Chlor mit solchen Metalloxyden, deren Metall zu dem Chlor eine grössere Verwandtschaft hat, als zu dem Sauerstoff; in diesem

Fall wird ein halb so grosses Maass Sauerstoffgas entwickelt, als sich Chlorgas mit dem Metall verbindet. — Die Chlormetalle verwandeln sich nemlich durch Zersetzung des Wassers in salzsaure Metalloxyde; das Volumen des Wasserstoffs der Salzsäure, welches dem des Chlors in dieser Säure gleich ist, ist mithin, da das Wasser aus 2 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Sauerstoffgas besteht, das doppelte von dem des Sauerstoffs in dem Metalloxyd; — 3) erhält man einige Chlormetalle, wenn man die Metalle mit salzsaurem Gas bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur zusammenbringt, wobei Wasserstoffgas sich entwickelt. — Nur wenige Metalle sind jedoch im Stande, dem salzsauren Gas das Chlor zu entziehen, es sind namentlich folgende: Kalium, Natrium, Eisen, Mangan, Zink, Zinn, also die Metalle, welche auch das Wasser zersetzen. — Die gebräuchlichste Methode, die Chlormetalle darzustellen, ist jedoch 4) die, dass man das Metalloxyd mit salzsaurem Gas oder wässriger Salzsäure behandelt, wobei nach der einen Ansicht, in allen Fällen sogleich ein Chlormetall neben Wasser, nach der andern Ansicht aber, in den meisten Fällen wenigstens, zunächst ein chlorwasserstoffsaures Salz gebildet wird. Entschiedene Thatsache ist es aber, dass in einigen Fällen sogleich, — wie namentlich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Silberoxyd, Quecksilberoxydul, — in andern jedenfalls beim Krystallisiren, — wie bei der Einwirkung von Salzsäure auf Natron, Kali, — in noch andern jedenfalls beim Abdampfen der Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes, — wie bei Kalk, Baryt, Strontian u. s. f. — ein Chlormetall gebildet wird. Diejenigen Chlormetalle, welche in Berührung mit Wasser durch höhere Temperatur in entweichendes salzsaures Gas und zurückbleibendes Metalloxyd zersetzt werden, wie die Verbindungen des Chlors mit den Metallen der Erden, können aber auf diese Weise nicht dargestellt werden, auch treibt Chlorgas, welches man durch die glühenden Erden leitet, den Sauerstoff aus denselben nicht aus; man erhält jedoch diese Chlormetalle nach der oben (S. 109.) angegebenen Methode.

Diese Methode ist um so bedeutungsvoller, als man durch sie nicht blos diese Chlormetalle erhält, sondern die früher ganz unbekannten metallischen Radicale dieser Oxyde selbst mittelst derselben auf eine leichte Weise sich verschaffen kann.

Alle Chlormetalle (mit Ausnahme des Chlorsilbers, so wie des Chlorkupfers, Chlorquecksilbers, und Chlorplatins im Minimum des Chlors, welche im Wasser unauflöslich sind) lösen sich im Wasser als salzsaure Metalloxyde oder als Chlormetalle auf; das Chlorkupfer und Chlorplatin im Minimum lösen sich in wässriger Salzsäure als saure salzsaure Metalloxyde auf. Das Chlorquecksilber im Minimum (Quecksilberchlorür) wird durch kochende Salzsäure in saures salzsaures Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber (oder in eine Verbindung von Salzsäure mit Quecksilberchlorid und in metallisches Quecksilber) zersetzt; das Chlorgold im Minimum zerfällt in Berührung mit Wasser in salzsaures Goldoxyd und metallisches Gold. Bei weitem die meisten Chlormetalle werden durch höhere Temperatur nicht zersetzt, nicht einmal das Chlorsilber; nur einige wenige, wie Chlor- Gold-, Platin-, Palladium zersetzen sich in Chlorgas und zurückbleibendes Metall; einige andere, wie das Chlormangan, werden durch höhere Temperatur nur beim Zutritt der Luft zersetzt, insofern der Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft zu dem Metall hat, als das Chlor.

Alle Chlormetalle, welche durch blosse Hitze nicht zersetzt werden, werden auch nicht zersetzt durch Weissglühen mit Kohle, weil diese unter diesen Umständen keine Verbindung mit dem Chlor eingeht; nur wird, sofern die Kohle etwas Wasserstoff enthält, bei der Einwirkung derselben auf solche Chlormetalle, deren Metalle zu dem Sauerstoff eine geringe Affinität haben, (Chlorsilber) anfangs etwas salzsaures Gas und Metall gebildet. Leitet man aber durch ein glühendes Gemenge solcher Chlormetalle (Chlorsilber, Chlorquecksilber) mit Kohle, Wasserdampf, dessen Wasserstoff

zum Chlor, und dessen Sauerstoff zu der Kohle eine grosse Affinität hat, so erfolgt eine Zersetzung des Chlormetalls, indem Kohlenoxydgas, kohlensaures Gas, salzsaures Gas und Metall gebildet wird. Andere Chlormetalle aber, deren Metalle zu dem Sauerstoff eine grosse Affinität haben, wie z. B. die Verbindungen des Chlors mit den Alkalimetallen, werden auf die angeführte Weise nicht zersetzt. — Ebenso werden die Chlormetalle nicht zersetzt durch Glühen mit Körpern, welche Verwandtschaft zu den Metalloxyden haben, wie verglaste Borsäure, verglaste kalkhaltige Phosphorsäure, Kieselerde, Alaunerde u. s. f., *wenn solche Körper vollkommen wasserfrei sind, und wenn sie ihren ganzen Sauerstoffgehalt mit grosser Kraft zurückhalten.* So wie man aber durch ein solches glühendes Gemeng von Chlormetall und Kohle oder verglaster Borsäure, Kieselerde u. s. f. Wasserdämpfe leitet, so tritt eine Zersetzung ein, indem der Sauerstoff des Wassers das Metall des Chlormetalls oxydirt, und das gebildete Metalloxyd mit der wasserfreien Sauerstoffsäure (Borsäure, Kieselsäure u. s. f.) sich verbindet, während der Wasserstoff des Wassers mit dem Chlor des Chlormetalls entweichendes chlorwasserstoffsaures (salzsaures) Gas bildet. — Ein glühendes Gemenge von Chlornatrium und Kieselsäure (Kieselerde) z. B. wird durch Wasserdämpfe in kieselsaures Natron und entweichendes salzsaures Gas zersetzt. — Lässt dagegen der Körper, welcher zu dem Metalloxyd Affinität hat, einen Theil seines Sauerstoffs gerne fahren, so kann eine Zersetzung des Chlormetalls erfolgen, auch bei völliger Abwesenheit des Wassers. — So wird (vergl. S. 106.) erhitztes Chlornatrium (Kochsalz) zersetzt, wenn man Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure über dasselbe leitet; es bildet sich schwefelsaures Natron, schwefligsaures Gas und Chlorgas. — Die Chlormetalle können sich auch mit sauerstoffsauren Salzen in der Glühhitze auf die Weise zersetzen, dass die Bestandtheile beider Verbindungen sich austauschen. — So zersetzt sich ein Gemeng von Chlorcalcium und schwefelsaurem Baryt in

der Glühhitze in Chlorbaryum und schwefelsauren Kalk; kieselsaures Kali (Kaliglas) mit Chlornatrium zusammengeschmolzen verwandelt sich wenigstens theilweise in kieselsaures Natron (Natronglas) und Chlorkalium. — Aus den Chlorverbindungen der leichten Metalle scheiden wässrige Schwefelsäure und Salpetersäure, Salzsäure aus, und auch die Chlorverbindungen der schweren Metalle werden durch Vitriolöl in der Kälte oder in der Wärme in Salzsäure und schwefelsaures Metalloxyd zersetzt; bei Gegenwart eines Superoxyds wird hiebei die Salzsäure in Chlor und Wasser zersetzt.

Die Chlormetalle sind theils bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig, (Chlorzinn, Chlorarsenik, und andere) und heissen *Metallöle*; theils sind sie bei der gewöhnlichen Temperatur fest, aber doch leicht schmelzbar und grösstentheils in der Glühhitze flüchtig; die weicheren von diesen führen den Namen *Metallbuttern* (Chlorantimon, Chlorwissmuth, Chlorzink), die festeren heissen *Hornmetalle* (Chlorsilber, Chlorblei). Ueberhaupt aber sind die Chlormetalle, wenn sie sich in der Hitze nicht zersetzen, in der Regel viel flüchtiger, als die in ihnen enthaltenen Metalle, (Chlorkalium z. B. ist jedoch weniger flüchtig als Kalium) und das Mangan bildet sogar eine unter den gewöhnlichen Umständen gasförmige Verbindung mit Chlor.

Die Methoden der *Reduction* der Metalle aus den *Chlormetallen* ergeben sich grösstentheils aus dem bisher Angeführten.

1) Wenige Chlormetalle werden schon durch blosse Temperaturerhöhung in entweichendes Chlor und zurückbleibendes Metall zersetzt (Gold, Platin, Palladium).

2) Alle Chlormetalle, deren Metalle mit Sauerstoff im Wasser unauflösliche Oxyde bilden, mithin die Verbindungen des Chlors mit den Erdmetallen und den schweren Metallen, lassen sich leicht in Metalloxyde verwandeln, indem man sie z. B. mit einem im Wasser gelösten Alkali

(Kali) zusammenbringt, welches seine Bestandtheile gegen die des Chlormetalls austauscht, wobei Chlorkalium und Metalloxyd gebildet wird. Selbst das im Wasser unauflösliche Quecksilberchlorür wird in Chlorkalium und Quecksilberoxydul zersetzt. — Dass übrigens die Chlorverbindungen der Erdmetalle in der Absicht, das Metall isolirt zu erhalten, nicht in Erden verwandelt werden, dass vielmehr umgekehrt die Erden zu diesem Zweck zuvor in Chlormetalle verwandelt werden müssen, ist oben (S. 313.) angeführt worden. — Die Verbindungen des Chlors mit den Metallen der alkalischen Erden (Baryum, Strontium, Calcium) lassen sich aus ihrer wässrigen Lösung durch kohlensaures Kali als im Wasser unauflösliche kohlensaure Metalloxyde niederschlagen, aus welchen, wie wir später sehen werden, leicht das reine Oxyd (alkalische Erde) erhalten werden kann. —

Umständlicher ist die Darstellung des Oxyds aus der Verbindung des Chlors mit dem Metall eines eigentlichen Alkalis (Kalium, Natrium). — Man könnte aus der Auflösung eines solchen Chlormetalls (Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorlithium) in Wasser das Chlor durch essigsaures Silberoxyd als Chlorsilber niederschlagen, den Ueberschuss des Silberoxyds durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelsilber ausfällen, das gebildete essigsaure Alkali abdampfen und den Rückstand glühen, wodurch die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Essigsäure zersetzt und kohlensaures Alkali gebildet würde, aus welchem dann ebenfalls, wie wir später sehen werden, das reine Alkali, wenn dieses verlangt werden sollte, leicht erhalten werden könnte. — Man könnte auch das Chlormetall durch Erhitzen mit Schwefelsäure in schwefelsaures Salz verwandeln, die wässrige Lösung dieses letzteren durch essigsauren Baryt oder essigsaures Bleioxyd in essigsaures Kali verwandeln, den Ueberschuss des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoffgas ausfällen, abdampfen und den Rückstand glühen. Man würde dann, im Fall essigsaures Bleioxyd angewandt wurde, reines, im Fall aber essigsaurer Baryt gebraucht wurde, mit kohlensaurem Baryt gemengtes kohlensaures Alkali erhalten, von welchem es

sich durch Wasser, in welchem der kohlensaure Baryt unauflöslich ist, trennen liesse. — Die Isolirung der Metalle aus ihren Chlorverbindungen lassen sich mithin auf die Isolirung derselben aus ihren Sauerstoffverbindungen zurückführen.

3) Aus den meisten Chlormetallen lässt sich auch durch andere Metalle, welche zu dem Chlor eine grössere Affinität haben, das Metall isolirt erhalten. Ich habe schon angeführt, dass die Erdmetalle nur allein auf diese Weise erhalten werden können. Selbst bei Gegenwart von Wasser lassen sich mehrere schwere Metalle, die zu dem Sauerstoff keine sehr grosse Affinität haben, mittelst anderer Metalle aus ihren Chlorverbindungen isolirt erhalten. Ein solches im Wasser gelöstes Chlormetall verhält sich in dieser Beziehung ganz, wie die Auflösung einer Verbindung desselben Metalloxyds mit einer Sauerstoffsäure in Wasser, und es gilt darüber das, was S. 306. über die Reduction von im Wasser gelösten Metallsalzen durch andere Metalle gesagt worden ist. — Auch aus im Wasser unauflöslichen Chlormetallen lässt sich das Metall isoliren, wenn man sie mit einem andern Metall, das zum Chlor eine grössere Affinität hat, und mit Wasser bewegt. — So lässt sich namentlich aus Chlorsilber durch Bewegen mit Eisen, Zink, Blei, Zinn, Antimon, Arsenik, Kupfer, Quecksilber u. s. f. und mit Wasser, welche Metalle mit dem Chlor sich verbinden, das Silber isoliren. — Ja selbst durch Metalloxyde oder kohlensaure Metalloxyde, deren Metalle zum Chlor eine grössere Affinität haben, als zum Sauerstoff, lässt sich in höherer Temperatur aus solchen Chlormetallen, deren Metalle zu dem Sauerstoff eine geringe Affinität haben, das Metall isolirt erhalten. — So wird namentlich Chlorsilber durch reines oder kohlensaures Kali in der Glühhitze zersetzt, das Chlor des Chlorsilbers wirkt dabei gerade wie freies Chlor, auf das Alkali ein: es entwickelt sich Sauerstoffgas (und kohlensaures Gas), und es bleibt metallisches Silber und Chlorkalium zurück. Man bedient sich gewöhnlich dieser Methode zur Darstellung des reinen Silbers, indem man

dieses Metall aus seinen Auflösungen in Säuren durch Kochsalzlösung als Chlorsilber niederschlägt, und auf diese Weise von andern Metallen, die mit Chlor im Wasser auflösliche Verbindungen bilden, trennt, hierauf dieses Chlorsilber durch Glühen mit kohlensaurem Kali zersetzt.

4) Aus mehreren Chlormetallen, wie aus Chlorsilber, Chlorquecksilber, Chlorkupfer, Chloruran u. s. f. lässt sich das Metall durch Wasserstoffgas isoliren, welches man durch das erhitzte Chlormetall leitet. Es bildet sich salzsaures Gas und Metall. Chlormetalle, deren Metalle zu dem Sauerstoff und dem Chlor eine sehr grosse Verwandtschaft haben, wie die Alkalimetalle, lassen sich aber auf diese Weise nicht zersetzen.

3) *Metalle und Brom.*

Das Brom zeigt in seinem Verhalten zu den Metallen die grösste Analogie mit dem Chlor, so dass fast Alles, was von diesem letzteren angeführt wurde, auch für das Brom gilt. Mehrere Metalle, wie Kalium, Antimon, Zinn, brennen im Bromdampf. Man erhält die Brommetalle im Allgemeinen durch dieselben Methoden, durch welche die Chlormetalle erhalten werden. Auch das Brom treibt, wie das Chlor, den Sauerstoff aus mehreren Metalloxyden bei höherer Temperatur aus, so aus den Oxyden des Kaliums, Natriums, Baryums, Calciums unter lebhafter Feuerentwicklung; dagegen lassen sich die Verbindungen des Broms mit den Metallen der Erden nicht auf diese Weise darstellen. Ob dieses mit Beihülfe von Kohle (vergl. S. 109.) möglich sey, ist nicht untersucht; auf jeden Fall lassen sich diese Brommetalle durch Erhitzen des Metalls in Bromdampf darstellen. — Das Bromsilber und das Quecksilberbromür sind unauflöslich im Wasser. Die meisten Brommetalle werden durch Hitze nicht zersetzt; das Bromgold und Bromplatin aber zersetzen sich in Brom und zurückbleibendes Metall.

Fast

Fast jedes Brommetall hat eine so grosse Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Chlormetall, dass man beide den meisten ihrer Eigenschaften nach nicht von einander unterscheiden könnte. Man erkennt jedoch die Brommetalle oder bromwasserstoffsauren Salze sogleich an der gelben Farbe und den gelbrothen Dämpfen, welche entstehen, wenn man sie mit Chlor oder überhaupt mit Körpern in Berührung bringt, die, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, geneigt sind, anderen Verbindungen Wasserstoff zu entziehen. Das Chlor treibt nemlich das schwächere Brom aus seinen Verbindungen aus; die Schwefelsäure und Salpetersäure treten an den Wasserstoff der bromwasserstoffsauren Salze Sauerstoff ab, es bildet sich Wasser, schweflige Säure oder Salpetergas, und Brom wird in Freiheit gesetzt, während das Metalloxyd mit unzersetzt gebliebener Schwefelsäure oder Salpetersäure sich verbindet. Das Verhalten der Brommetalle zu der Schwefelsäure ist daher von dem der Chlormetalle darin verschieden, dass erstere durch *wasserhaltige* Schwefelsäure in Brom, Wasser, schweflige Säure und schwefelsaures Salz zersetzt werden, während die Chlormetalle durch wasserhaltige Schwefelsäure in Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaures Salz, durch *wasserfreie* Schwefelsäure dagegen zum Theil in Chlor, schweflige Säure und schwefelsaures Metalloxyd sich zersetzen. Die Jodmetalle verhalten sich in dieser Beziehung wie die Brommetalle.

4) *Metalle und Jod.*

Auch das Jod ist in seinem Verhalten zu den Metallen im Allgemeinen dem Chlor und Brom ganz analog, doch sind im Einzelnen die Verschiedenheiten zwischen Jodmetallen einerseits, und Chlor- oder Brom-Metallen andererseits, viel grösser, als die zwischen Chlor- und Brom-Metallen. Die Jodmetalle bilden sich auf dieselben Weisen, wie die Chlormetalle; das Jod verbindet sich aber mit den Metallen

mit geringerer Lebhaftigkeit als das Chlor, höchst selten ist die Verbindung von einer Lichtentwicklung begleitet, und meistens tritt sie erst bei erhöhter Temperatur ein. Viele Jodmetalle werden durch den Sauerstoff in der Glühhitze in Oxyd und sich ausscheidendes Jod zersetzt; die Verbindungen des Jods mit Kalium, Natrium, Wissmuth, Blei werden jedoch auf diese Weise nicht zersetzt, vielmehr scheidet das Jod aus Kali, Natron, Blei- und Wissmuth-Oxyd den Sauerstoff aus, und verbindet sich mit diesen Metallen. Die meisten Jodmetalle lösen sich im Wasser — als iodwasserstoffsaure Metalloxyde oder als Jodmetalle (?) — auf; Jodsilber, Quecksilber-Jodür und Jodid, Jodblei, Jodkupfer und Jodwissmuth sind aber im Wasser unauflöslich. — Sehr viele Jodmetalle sind durch schöne Farben ausgezeichnet; so ist das Jodblei pomeranzengelb, das Quecksilberiodür schön scharlachroth u. s. f. Die Jodmetalle werden durch Chlor sowohl als durch Brom in der Glühhitze zersetzt: es bildet sich Chlor- oder Brom-Metall und Jod, oder Chlor- oder Brom-Jod. Auch durch salzsaures Gas und ohne Zweifel durch bromwasserstoffsaures Gas werden sie in der Glühhitze unter Bildung von iodwasserstoffsaurem Gas in Chlor- oder Brom-Metall zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen alle Jodmetalle in Jod und in schwefelsaures oder salpetersaures Metalloxyd.

5) *Metalle und Fluor.*

Die Fluormetalle sind den Chlormetallen u. s. f. ihren chemischen Beziehungen nach ganz analog. Sie bilden sich theils beim Zusammenbringen von einigen Metallen mit Flusssäure, wobei Wasserstoffgas entwickelt wird, theils, allgemeiner, beim Zusammenbringen von Flusssäure mit Metalloxyd, wobei Wasser sich bildet. Die meisten Fluormetalle lösen sich im Wasser (als Fluormetalle oder als fluorwasserstoffsaure Metalloxyde) auf. Sie werden weder durch Glühen für sich,

noch mit Kohle gemengt, zersetzt, mehrere verwandeln sich aber, wenn sie an der Luft in einer wasserstoffhaltigen Flamme geglüht werden, in Metalloxyd, indem der Wasserstoff mit dem Fluor zu entweichender Flusssäure sich verbindet, und Sauerstoff vom Metall aufgenommen wird. Wasserfreie Säuren zersetzen sie in der Glühhitze nicht; nur bei Gegenwart von Kieselerde erfolgt eine Zersetzung, indem dann das Metall durch den Sauerstoff der Kieselerde oxydirt wird und als Oxyd mit der wasserfreien Säure in Verbindung tritt, während das Silicium, mit dem Fluor sich verbindend, als Fluorsiliciumgas entweicht. Davy scheint das Fluor isolirt dargestellt zu haben. Er fand nemlich, dass mehrere Fluormetalle, namentlich Fluornatrium, Fluorkalium, Fluorsilber, und Fluorquecksilber durch Chlor in der Glühhitze zersetzt werden. Wurde diese Zersetzung in einem mit geschmolzenem Chlorkalium überzogenem Platingefäss vorgenommen, so entwickelte sich ein Gas von einem besonderen Geruch, der von dem des Chlors verschieden und unangenehmer als dieser war. Der grösste Theil dieses Gases bestand ohne Zweifel in Chlor selbst; es erzeugte jedoch an der Luft dicke Dämpfe und bildete in Berührung mit Glas Fluorsiliciumgas. Wenn gleich wegen der Schwierigkeit, ein zur Aufnahme des Fluors taugliches Gefäss zu erhalten, die Verhältnisse dieses Körpers nicht genauer untersucht werden konnten, so ist doch die Existenz desselben durch die Versuche von Davy ausser Zweifel gesetzt.

Die Methoden der Reduction der Metalle aus den Brom- und Jod-Metallen sind im Allgemeinen dieselben, wie die, durch welche die Metalle aus den Chlormetallen reducirt, d. h. isolirt werden. Ueberdiess werden sowohl Brom als Jod aus ihren Verbindungen mit Metallen durch das stärkere Chlor ausgetrieben, und es lässt sich daher die Re-

duction der Brom- und Jod-Metalle auf die der Chlormetalle zurückführen.

Die Fluormetalle werden durch wasserhaltige Säuren, namentlich durch Schwefelsäure sehr leicht zersetzt und in Metalloxyde verwandelt; noch leichter erfolgt diese Zersetzung bei Gegenwart von Kieselsäure, indem Fluorsiliciumgas gebildet wird. Ueberdiess werden wenigstens die meisten Fluormetalle durch Chlor in Chlormetalle verwandelt, und die Reduction der Metalle aus den Fluormetallen lässt sich daher auf die Reduction der Metalle aus den Metalloxyden und den Chlormetallen zurückführen.

Das Verhalten des Chlors, Broms, Jods zu den Metallen ist insofern dem des Sauerstoffs analog, als fürs erste alle Metalle sich mit Chlor u. s. f. verbinden, so wie sich alle Metalle mit dem Sauerstoff verbinden, und als zweitens diese Verbindungen sehr häufig unter beträchtlicher Feuerentwicklung vor sich gehen, gerade wie dieses bei den Verbindungen des Sauerstoffs mit den Metallen der Fall ist. Eine wichtigere Analogie wird aber dadurch begründet, dass den verschiedenen basischen und sauren Sauerstoffverbindungen eines Metalls bei weitem in den meisten Fällen proportionale Chlor-Brom-Jod-Verbindungen entsprechen. Wenn nemlich ein Metall mit Sauerstoff in einem einzigen Verhältniss sich verbindet und eine Basis bildet, so verbindet es sich auch mit Chlor u. s. f. nur in *einem* Verhältniss; bildet aber ein Metall mit Sauerstoff zwei basische oder eine basische und eine saure Verbindung, so bildet es auch mit Chlor u. s. f. zwei Verbindungen, die den beiden basischen oder der basischen und der sauren Verbindung proportional d. h. so zusammengesetzt sind, dass durch Wasserzersetzung eine Wasserstoffsäure und jene zwei basischen, oder jene basische und saure Verbindung entstehen. — So gibt es nur *eine* Verbindung des Bleis, Wissmuths, Zinks, Sil-

bers, u. s. f. mit dem Sauerstoff, welche Salzbasis ist, und alle diese Metalle bilden mit Chlor auch nur *eine*, ihrer Salzbasis entsprechende, Verbindung. Das Mangan bildet mit Sauerstoff nur *eine* Verbindung, welche eine kräftige Salzbasis ist, nemlich das Oxydul, und diesem entspricht auch eine Chlorverbindung; mit einer viel grösseren Sauerstoffmenge verbunden bildet das Mangan zwei Säuren, Mangansäure und Uebermangansäure, und der letzteren dieser Säuren entspricht eine Chlorverbindung, welche durch Zersetzung des Wassers in Salzsäure und Uebermangansäure zerfällt; dem Manganoxyd aber, welches mit Säuren nur äusserst lose sich verbindet, so wie dem Mangansuperoxyd gibt es keine entsprechende Chlorverbindungen. Ob es ein der Mangansäure proportionales Chlormangan gebe, ist nicht untersucht, aber nicht sehr wahrscheinlich, weil die Mangansäure für sich nicht scheint bestehen zu können, sondern in Manganoxyd und Uebermangansäure sich zersetzt, sobald man sie aus ihren Verbindungen zu isoliren sucht. — Ein der Mangansäure proportionales Chlormangan würde daher durch Wasser in Salzsäure, Manganoxyd und Uebermangansäure zersetzt werden. Das Antimon bildet mit Sauerstoff eine Salzbasis und zwei Säuren, und man kennt auch eine der Salzbasis und eine der einen Säure, (Antimonsäure) entsprechende Chlorverbindung; ebenso gibt es ein dem Chromoxydul, und ein anderes der Chromsäure entsprechendes Chlorchrom; den beiden Salzbasen, welche das Quecksilber und Eisen mit Sauerstoff bilden, gibt es entsprechende Chlorverbindungen; ebenso gibt es eine dem Kobaltoxyd, dem Nickeloxyd, aber keine dem Kobalt- und Nickel-Superoxyd entsprechende Chlorverbindung.

Bei den dem Chlor analogen Körpern, Brom, Jod, Fluor findet ein ähnliches Verhalten statt, so weit dieses überhaupt bis jetzt untersucht worden ist; — so gibt es z. B. dem Chrom- und Mangan-Oxydul, so wie der Chrom- und der Uebermangan-Säure entsprechende Fluorverbindungen.

Der wesentliche Unterschied in dem Verhalten des Sauerstoffs einerseits, und des Chlors, Broms, u. s. f. andererseits zu den Metallen ist nun aber der, dass der Sauerstoff unmittelbar nur Salzbasen oder Säuren, aber keine Salze bil-

det, während das Chlor u. s. f. unmittelbar (nach der Ansicht von Berzelius) Salze bildet, oder doch wenigstens solche Verbindungen, die durch Zersetzung des Wassers Salze werden. Dieses gilt jedoch nur für diejenigen Chlormetalle u. s. f., welche den Salzbasen entsprechen; denn die den Säuren entsprechenden Chlormetalle zerfallen durch Wasser in Salzsäure und Metallsäure, und man wird diese Chlorverbindungen ebenso wenig Salze nennen können, als man die Verbindungen des Chlors u. s. f. mit den nicht-metallischen, mit Sauerstoff nur Säuren bildenden Elementen, wie Schwefel, Selen, Phosphor, Salze nennt.

Da die nicht-metallischen Elemente mit Sauerstoff nur Säuren und keine Salzbasen, die metallischen aber vorzugsweise Salzbasen bilden, so kann man sagen, der Sauerstoff bedürfe, um Salze zu bilden, beider Klassen von Körpern, der nicht-metallischen und der metallischen, während das Chlor u. s. f. nur die metallischen in Anspruch nimmt, und mit diesen allein Verbindungen bildet, die man entweder selbst schon als Salze betrachten kann, oder die doch durch Wasserzersetzung eine salzartige Zusammensetzung erhalten. — Ich werde bei den Salzen hierauf noch einmal zurückkommen.

6) *Metalle und Schwefel.*

Der Schwefel zeigt sich in seinem Verhalten zu den Metallen dem Sauerstoff, Chlor u. s. f. in mancher Hinsicht sehr analog. Er verbindet sich mit den Metallen unter Wärmeentwicklung; mit mehreren, wie der Sauerstoff, das Chlor u. s. f. unter wirklicher Verbrennungserscheinung. Wenn man Schwefel in einem Glaskolben erhitzt, bis dieser mit Schwefeldampf erfüllt ist, so entzünden sich darin sehr dünne Blättchen von Kupfer oder Silber mit Lebhaftigkeit; oder wenn man in einer gläsernen Röhre 1 Th. Schwefel mit 3 Theilen Kupfer gemengt mässig erhitzt, so kommt auf einmal die

Masse ins Glühen und ist dann in Schwefelkupfer verwandelt.

Was zuerst die Darstellung der Schwefelmetalle betrifft, so können grösstentheils dieselben Methoden angewendet werden, durch welche man die Chlormetalle u. s. f. erhält. Man erhält die Schwefelmetalle:

1) *Durch unmittelbares Erhitzen des Metalls mit Schwefel.* Bei der gewöhnlichen Temperatur geht die Verbindung der Metalle mit dem Schwefel nicht vor sich, vielmehr tritt sie bei den meisten Metallen erst über dem Siedpunkt des Schwefels ein. Ist daher das Metall leicht schmelzbar, so mengt man dasselbe mit dem Schwefel und erhitzt das Gemenge in einem bedeckten Tiegel; ist aber das Metall schwer schmelzbar, so würde die grösste Menge des Schwefels sich verflüchtigen, bevor die Verbindung erfolgen könnte; man bringt daher in diesem Fall entweder den Tiegel zuerst ins Rothglühen, trägt das Gemenge nach und nach ein, erhitzt stärker, und wirft noch Schwefel nach, wenn man vermuthet, dass das Metall noch nicht die gehörige Menge von Schwefel aufgenommen habe, oder man bringt den Schwefel in den untern Theil des Tiegels, die Metallfeile darüber, umgibt den bedeckten Tiegel in einem Windofen mit todten Kohlen und legt glühende darüber, so dass durch die von oben nach unten sich verbreitende Hitze zuerst die Metallfeile erhitzt wird, und der sich bildende Schwefeldampf mit dem schon heissen Metall in Berührung kommt; oder man erhitzt das Metall in einer Röhre, und treibt den Schwefel in Dämpfen durch. — Wenn das Metall zu dem Sauerstoff eine sehr grosse Verwandtschaft hat, wie die Metalle der Alkalien, so kann diese Operation nicht in einem Tiegel bewerkstelligt werden, weil das Metall verbrennen würde; man verrichtet sie dann in einer nach oben gekrümmten, mit Stickgas oder Wasserstoffgas gefüllten Röhre über Queck-

silber; auf diese Art stellt man Schwefelkalium, Schwefelnatrium dar.

Durch diese Methode lassen sich bei weitem die meisten Metalle, namentlich auch die Metalle der Erden, mit Schwefel verbinden; nur bei sehr wenigen Metallen, wie namentlich dem Gold, findet sie keine Anwendung.

2) *Durch Erhitzen des Schwefels mit einem Metalloxyd.* Diese Methode findet gleichfalls eine sehr häufige, wenn gleich nicht ganz so allgemeine Anwendung, wie die erste; ein Theil Schwefel verbindet sich mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu schwefliger Säure, (oder auch zu unterschwefliger Säure oder zu Schwefelsäure) während ein anderer Theil mit dem Metall Schwefelmetall bildet. Die Erden werden jedoch auf diese Weise durch Schwefel nicht zersetzt, und auch das Gold des Goldoxyds lässt sich so mit Schwefel nicht verbinden. Die Metalle der Alkalien lassen sich durch diese Methode zwar mit Schwefel verbinden, aber die erhaltenen Schwefelmetalle sind nicht rein, sondern entweder mit schwefelsaurem oder mit unterschwefligsaurem Alkali gemengt (vergl. S. 150. 151.). Anders verhalten sich die sogenannten *eigentlichen* (schweren) Metalloxyde zu dem Schwefel. Wenn hier überhaupt eine Zersetzung eintritt, wie es bei der grösseren Mehrzahl der Fall ist, so bildet sich, wegen der geringeren Verwandtschaft der Schwefelsäure zu dem Metalloxyd, kein schwefelsaures Salz, sondern die ganze Sauerstoffmenge des Oxyds verbindet sich mit Schwefel zu entweichendem schwefligsaurem Gas, und es bildet sich reines Schwefelmetall; — so beim Erhitzen der Wolframsäure, Molybdaensäure, arsenigen Säure, des Tellur- Wissmuth - Blei - Eisen - Kupfer - Oxyds u. s. w. mit Schwefel. — Einige wenige Metalloxyde werden hiebei wenigstens anfangs nur theilweise zersetzt, insofern das gebildete Schwefelmetall eine Neigung hat, sich mit dem Metalloxyd desselben Metalls chemisch zu verbinden; — so erhält man beim Erhitzen des

Manganoxyds mit Schwefel, Manganoxydul dem Schwefelmangan beigemengt; bei mehrmaligem Glühen mit frischem Schwefel wird jedoch fast alles Manganoxydul in Schwefelmangan verwandelt. — Einige eigentliche Metalloxyde lassen sich nun aber durch blosses Glühen mit Schwefel nicht mit demselben verbinden, wie das Titan-Tantal-Uran-Chrom-Cerium-Oxyd; die drei letzteren können jedoch in Schwefelmetalle verwandelt werden, wenn man sie mit kohlensaurem Kali oder Natron und Schwefel vermischt und das Gemenge in einem Porzellantiegel gelinde erhitzt, bis sich der Schwefel mit der Masse verbunden hat. Der Tiegel wird dann, mit seinem Deckel bedeckt, allmälig, ½ Stunde lang, bis zum Rothglühen erhitzt, worauf man die Masse erkalten lässt und mit Wasser behandelt, welches das Schwefelkalium oder Schwefelnatrium auflöst, und das verlangte Schwefelmetall in Form eines glänzenden, krystallinischen Pulvers ungelöst zurücklässt. — Es bildet sich nemlich hiebei, da der Schwefel im Ueberschuss zugesetzt wird, ein mit Schwefel übersättigtes Schwefelkalium, von welchem sich ein Theil, durch den Sauerstoff des Oxyds, in schwefelsaures Kali verwandelt, indess das Metall mit einem Theil des überschüssigen Schwefels sich verbindet. — Die meisten elektronegativen Metalle bilden mit Schwefel Verbindungen, welche von dem alkalischen Schwefelmetall und mit diesem vom Wasser aufgelöst werden, daher können die Verbindungen solcher Metalle mit Schwefel durch diese Methode nicht isolirt dargestellt werden; aber sie gibt gerade dadurch ein vortreffliches Mittel an die Hand, gewisse elektronegative Metalle, namentlich das Arsenik, von elektropositiven zu trennen. — So erhält man durch Glühen von Arsenik-Nickel und Arsenik-Kobalt mit Schwefel und kohlensaurem Kali, Schwefelnickel oder Schwefelkobalt, Schwefelarsenik und Schwefelkalium, welche beide letztere mit einander verbunden im Wasser sich lösen; das Nickel und Kobalt lassen sich daher auf diese Weise vom Arsenik befreien, dessen vollständige Entfernung durch andere Methoden sehr schwierig ist.

3) *Durch Erhitzen des Metalls in Schwefelwasserstoffgas* lassen sich mehrere Schwefelmetalle darstellen. — Man bedient sich jedoch dieser Methode zur Darstellung der Schwefelmetalle nie; die Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffgases selbst lässt sich aber durch dieselbe sehr bestimmt erweisen, indem namentlich Zinn, welches in Schwefelwasserstoffgas geschmolzen wird, mit dem Schwefel sich verbindet, und Wasserstoffgas von unverändertem Umfang zurücklässt.

4) *Durch Zersetzung der Metalloxyde mittelst Schwefelwasserstoff*, wobei sich Wasser und Schwefelmetall bildet. — Diese Zersetzung kann unter verschiedenen Umständen statt finden. Das Schwefelwasserstoffgas wirkt a) auf das reine Metalloxyd bei Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser ein; b) auf das mit einer Säure zu einem in Wasser aufgelösten Salz verbundene Oxyd; c) wirkt der mit einer Basis verbundene Schwefelwasserstoff (hydrothionsaures Salz) auf das Metallsalz ein. Ausser den Erden lassen sich bei weitem die meisten Metalloxyde nach n°. a in Schwefelmetalle verwandeln; mehrere schon bei der gewöhnlichen Temperatur, wie Bleioxyd, Silberoxyd; andere bei erhöhter Temperatur, wie reine oder mit Kohlensäure verbundene Alkalien, die in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange erhitzt werden, als Wasser sich bildet. — Auch nach n°. b lassen sich mehrere Metalloxyde in Schwefelmetalle verwandeln, und zwar alle diejenigen, deren Schwefelmetalle durch Säuren nicht zersetzt werden. Die Alkalien und Erden, so wie die Oxyde des Ceriums, Titans, Tantals, Chroms, Mangans, Zinks, Eisens, Kobalts, Nickels, werden jedoch durch Schwefelwasserstoffgas auf diese Weise nicht in Schwefelmetalle verwandelt, d. h. sie werden aus ihren Auflösungen in Säuren durch dieses Gas nicht gefällt, zumal wenn die Oxyde mit einer stärkeren Mineralsäure verbunden sind, und wenn ein Ueberschuss von Säure vorhanden ist. — Daher bedient man sich des Schwefelwasserstoffgases mit so

grossem Vortheil, um mehrere Metalle von einander zu trennen, besonders in den Fällen, wo es sich entweder davon handelt, ein durch Schwefelwasserstoffgas nicht fällbares Metall von solchen Metallen zu befreien, welche durch dieses Gas gefällt werden, wie z. B. bei der Abscheidung des Urans aus der Pechblende, wobei Arsenik, Kupfer, Blei durch Schwefelwasserstoffgas, als Schwefelmetalle, entfernt werden, oder wo man ein in einer Flüssigkeit aufgelöstes Metall theils in der Absicht ausscheidet, um seine Gegenwart bestimmt erkennen und weitere Versuche mit dem Schwefelmetall anstellen zu können, wie bei dem Arsenik, theils in der Absicht, um eine Flüssigkeit von einem im Ueberschuss zugesetzten Metall wieder zu befreien, das man um gewisser Zwecke willen in dieselbe gebracht hatte, wie dieses bei dem Blei so häufig der Fall ist, wenn durch essigsaures Bleioxyd irgend ein Körper, z. B. Schwefelsäure, organische Substanz, der mit dem Bleioxyd eine unauflösliche Verbindung eingeht, aus einer Flüssigkeit ausgeschieden worden ist, und nun der Ueberschuss des Bleioxyds wieder entfernt werden soll. — Von den drei angeführten Arten, die Metalle durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle zu verwandeln, ist jedoch n°. c die am allgemeinsten anwendbare, und es lassen sich sogar mittelst derselben Schwefelmetalle darstellen, die man auf gar keine andere Weise erhalten kann. Wenn man nemlich den Schwefelwasserstoff in Verbindung mit einer Basis auf ein Metallsalz einwirken lässt, so entsteht keine freie Säure, und es können daher auf diese Weise auch solche Schwefelmetalle dargestellt werden, welche durch Säuren zersetzt werden. Ob dann in solchen Fällen immer der Schwefel mit dem Metall, und der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Wasser sich verbinde, oder ob der Schwefelwasserstoff mit dem Metalloxyd ein unauflösliches hydrothionsaures Metalloxyd bilde, ist zwar nicht immer bestimmt ausgemittelt, doch ist ersteres wahrscheinlicher. — So lassen sich die Verbindungen des Eisens, Mangans, Zinks, Kobalts, Nickels, (welche Metalle aus ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht ge-

fällt werden) mit Schwefel darstellen, wenn man ein im Wasser aufgelöstes Salz, bei welchem eines von diesen Metallen Basis ist, mit hydrothionsaurem Kali vermischt. Aber aus den Salzen, welche die Alkalien, die Erden, die Oxyde des Ceriums, Titans, Tantals, Chroms mit Säuren bilden, lassen sich auch auf diese Weise keine Schwefelmetalle erhalten. — Dagegen können durch diese Methode Schwefelmetalle von Sättigungsgraden erhalten werden, welche auf keine andere Weise dargestellt werden können. Der Schwefel verbindet sich nemlich, gerade wie der Sauerstoff, das Chlor u. s. f., mit den meisten Metallen in mehreren Verhältnissen, namentlich verbindet er sich mit dem Kalium und Natrium in sehr vielen Verhältnissen, und diese letzteren Verbindungen sind sämmtlich im Wasser löslich. Der Einfachheit wegen wollen wir annehmen, dass sich diese Verbindungen im Wasser als solche, d. h. ohne dass eine Wasserzersetzung statt findet, lösen. Bringt man nun zu einem in Wasser aufgelösten Metallsalz eine solche mit Schwefel übersättigte Kaliumverbindung, ebenfalls in Wasser aufgelöst, hinzu, so wird, indem das Kalium mit dem Sauerstoff des Metalloxydes und der Säure des Metallsalzes ein Kalisalz bildet, das Metall des Metallsalzes mit einem grossen Ueberschuss von Schwefel niederfallen; dieser Schwefel kann entweder, seiner ganzen Menge nach, mit dem Metall chemisch verbunden seyn, oder es kann nur ein Theil desselben in chemischer Verbindung sich befinden, der übrige aber mechanisch beigemengt seyn.

5) *Durch Schwefelkohlenstoff, dessen Dämpfe man über das glühende Metalloxyd leitet.* — Auf diese Weise lassen sich einige Metalloxyde in Schwefelmetalle verwandeln, bei welchen entweder alle, oder die meisten andern Methoden ohne Erfolg bleiben; namentlich lassen sich so Verbindungen des Schwefels mit Tantal, Chrom, Titan, darstellen. Der Sauerstoff des Metalloxyds verbindet sich dabei mit der

Kohle des Schwefelkohlenstoffs zu Kohlenoxydgas oder zu Kohlensäure. —

6) *Durch Wasserstoffgas, welches man in der Glühhitze auf schwefelsaure Metalloxyde einwirken lässt.* — Mehrere schwefelsaure Metalloxyde werden durch Wasserstoffgas in der Glühhitze in Schwefelmetalle verwandelt, indem der Sauerstoff der Säure und des Oxyds mit dem Wasserstoff zu Wasser sich verbindet; so namentlich die schwefelsauren Alkalien, welche die Schwefelsäure auch bei sehr hoher Temperatur nicht fahren lassen und wobei die Bildung eines Schwefelmetalls durch eine grosse Verwandtschaft des Schwefels zu dem Metall begünstigt wird. Diese Methode ist auch besonders geeignet, reines Schwefel-Kalium-, Natrium-, Baryum, in Absicht auf Zusammensetzung den neutralen schwefelsauren Salzen dieser Alkalien entsprechend, darzustellen. — Die meisten andern schwefelsauren Metalloxyde liefern jedoch, auf diese Weise behandelt, kein reines Schwefelmetall: theils entwickelt sich, neben Wasser, schweflige Säure und später Schwefelwasserstoffgas, und es bildet sich Metall neben Schwefelmetall, wie bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf glühendes schwefelsaures Bleioxyd; theils bildet sich, indem neben Wasser schweflige Säure sich entwickelt, eine Verbindung von Schwefelmetall mit Metalloxyd, (Oxysulphuretum) in welcher das Metall zwischen Sauerstoff und Schwefel gleich vertheilt ist, so bei Mangan, Zink und Kobalt; theils bildet sich gar kein Schwefelmetall, indem blos die Schwefelsäure durch den Wasserstoff unter Bildung von Wasser und schwefliger Säure zersetzt wird, und das Metalloxyd, wegen der grossen Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff unverändert bleibt, wie bei den schwefelsauren Erden, selbst bei der schwefelsauren Bittererde, ungeachtet diese beim Glühen die Säure nicht fahren lässt.

7) *Durch Glühen schwefelsaurer Metalloxyde mit Kohle.* Auch diese Methode ist sehr anwendbar, um schwefelsaure Alkalien in Schwefelmetalle zu verwandeln. — Ist das entstehende Schwefelmetall leicht schmelzbar, wie z. B. Schwefelkalium, so hat man gar nicht nöthig, das schwefelsaure Salz mit

der Kohle zu vermengen, man darf blos das Kohlenpulver in einen Tiegel *über* das zuvor geglühte Salz fest einstampfen und den Tiegel, nachdem man seinen Deckel mit Thon zugeklebt hat, weissglühen. Das leicht schmelzbare Schwefelmetall bildet Kugeln, die vermöge ihrer grösseren specifischen Schwere auf den Boden des Tiegels fallen, so dass das schwefelsaure Salz dennoch immer in Berührung mit Kohle bleibt, wodurch die Zersetzung beschleunigt wird. Ist dagegen das Schwefelmetall unschmelzbar, so geht die Zersetzung langsam von statten, weil die Kohle durch das gebildete Schwefelmetall hindurch auf das noch unzersetzte schwefelsaure Salz wirken muss, wie bei dem schwefelsauren Baryt. Wenn es nun gleich in einem solchen Fall ganz unzweckmässig seyn würde, die Kohle, ohne sie mit dem schwefelsauren Salz zu mengen, blos über dieses zu legen, da, wo eine Beimengung von Kohle zu dem Schwefelmetall nichts zu bedeuten hat, so ist es doch schon an sich von grossem Interesse, dass die Zersetzung, wenn auch langsamer, doch endlich erfolgt, durch eine Art von Cementation, ohne dass die Kohle in unmittelbarer Berührung mit dem schwefelsauren Salz sich befindet, und dass sich sogar auf diese Weise ein ganzes Stück von krystallisirtem schwefelsaurem Baryt in Schwefelbaryum verwandeln lässt. Es lässt sich ferner, wenn das Schwefelmetall nicht flüchtig ist, durch diese Methode der Beweis sehr einfach führen, dass beim Glühen des schwefelsauren Baryts, Strontians, Kalks mit Kohle, nicht blos die Schwefelsäure, sondern auch die Basis reducirt wird. Der Gewichtsverlust nemlich, den z. B. der schwefelsaure Baryt erleidet, indem er sich so in Schwefelbaryum verwandelt, entspricht genau der Summe des Sauerstoffs der Schwefelsäure und des Baryts. Die vollständige Reduction des schwefelsauren Salzes zu Schwefelmetall erfolgt jedoch in diesem Falle nur in der Weissglühhitze; in der Rothglühhitze dagegen bleibt ein Theil des Alkalis unzersetzt, während die mit demselben verbundene Schwefelsäure zu Schwefel reducirt wird, welcher mit dem gebildeten Schwefelmetall in Verbindung tritt. Man erhält daher ein Schwefelmetall von grösserem Schwefelgehalt als dasjenige, welches dem neutralen schwefelsauren Alkali entspricht. Daher mag es kommen, dass das durch Glühen eines Gemenges von schwefelsaurem Baryt und Kohle erhaltene

Schwefelbaryum gewöhnlich mit gelber Farbe im Wasser sich löst, während ein durch sehr heftiges Glühen erhaltenes Schwefelbaryum mit *ausgekochtem* Wasser eine farblose Flüssigkeit bildet; an der Luft wird jedoch auch diese Flüssigkeit bald gelb, indem der Sauerstoff der Luft mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs von einem Theil des schwefelwasserstoffsauren Baryts zu Wasser sich verbindet, und der freiwerdende Schwefel mit unzersetztem schwefelwasserstoffsaurem Baryt zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit in Verbindung tritt, die mithin schwefelhaltigen schwefelwasserstoffsauren Baryt (d. h. hydrothionsauren und hydrothionigsauren Baryt) und freien Baryt enthält, und daher, durch Säuren zersetzt, Schwefel (lac sulphuris) fallen lässt. Bei der Annahme, dass sich das Schwefelbaryum *als solches* im Wasser löse, würde der Sauerstoff der Luft einen Theil Baryum des Schwefelbaryums zu Baryt oxydiren, und die Auflösung somit Schwefelbaryum mit überschüssigem Schwefel neben Baryt enthalten. — Auch mehrere andere schwefelsaure Metalloxyde lassen sich durch Glühen mit Kohle in entsprechende Schwefelmetalle verwandeln, d. h. in solche, in welchen das Verhältniss des Schwefels zu dem Metall dasselbe ist, wie in dem schwefelsauren Salz, aus welchem sie entstanden, (z. B. schwefelsaures Zinkoxyd, Manganoxyd, Eisenoxydul) man erhält aber in der Regel weniger Schwefelmetall, als man erhalten sollte, theils weil aus diesen schwefelsauren Salzen durch blosse Hitze die Schwefelsäure ausgetrieben, mithin ein Theil des Salzes zersetzt wird, ehe die Reduction bis zum Mittelpunkt der Masse sich fortpflanzen konnte, theils weil die Kohle selbst sehr vielen Schwefelmetallen den Schwefel entzieht, und mit demselben als Schwefelkohlenstoff entweicht. — Noch andere schwefelsaure Metalloxyde bilden ein Schwefelmetall, welches nur halb soviel Schwefel enthält, als das Salz, aus welchem es entstand. — Diess ist z. B. der Fall bei dem schwefelsauren Kupferoxyd, offenbar desswegen, weil das diesem Salz entsprechende Schwefelmetall beim Glühen die Hälfte des Schwefels fahren lässt; denn es versteht sich von selbst, dass durch diese Methode überhaupt nur solche Schwefelmetalle gebildet

werden können, welche durch Glühen nicht zersetzt werden. — Solche schwefelsaure Metalloxyde endlich, welche die Säure bei höherer Temperatur fahren lassen, und deren Metalle zu dem Sauerstoff eine sehr grosse Verwandtschaft haben, wie es bei den schwefelsauren Erden der Fall ist, verlieren alle Säure, es bildet sich kein Schwefelmetall, und das Metalloxyd bleibt rein zurück. — Nur bei der schwefelsauren Bittererde erzeugt sich etwas Schwefelmagnesium, nebst einem grossen Ueberschuss von Bittererde, und die Bittererde gibt auch durch dieses Verhalten zu erkennen, dass sie zwischen den Alkalien und Erden in der Mitte stehe.

Der Schwefel verbindet sich mit den meisten Metallen in mehr als einem Verhältniss, und jedem Oxyd eines Metalls entspricht in der Regel auch eine Schwefelverbindung desselben Metalls. Unter den verschiedenen Schwefelungsstufen eines Metalls gibt es gewöhnlich nur eine, welche, wenn sie bei abgehaltenem Zutritt der Luft geglüht wird, allen Schwefel zurückhält, und meistens ist es diejenige, welche der stärksten Salzbasis entspricht, die dasselbe Metall mit Sauerstoff bildet, d. h. welche so zusammengesetzt ist, dass wenn das Metall durch den Sauerstoff des Wassers in diese Oxydationsstufe sich verwandelte, der Wasserstoff des zersetzt werdenden Wassers genau hinreichen würde, den Schwefel in Schwefelwasserstoffgas zu verwandeln. Hieraus folgt ferner, dass wenn ein solches Schwefelmetall zu einem schwefelsauren Metalloxyd sich oxydirt, ein *neutrales* schwefelsaures Salz gebildet werden muss. Stellen wir uns nemlich zuerst vor, das Schwefelmetall verwandle sich in schwefelwasserstoffsaures Metalloxyd, so beträgt das Volumen des Wasserstoffs der Säure das doppelte von dem Volumen des Sauerstoffs der Basis. Soll sich aber der Schwefel des Schwefelwasserstoffgases in Schwefelsäure verwandeln, so muss sich das Wasserstoffgas desselben gegen ein anderthalbmal so grosses Volumen Sauerstoffgas austau-

tauschen, mithin enthält die Schwefelsäure des zu bildenden schwefelsauren Salzes dreimal so viel Sauerstoff als die Basis, d. h. das Salz ist ein neutrales, denn die Erfahrung lehrt, dass in den neutralen schwefelsauren Salzen der Sauerstoff der Säure das Dreifache ist von dem der Basis. — Das so eben Gesagte wird jedoch erst bei der Lehre von dem Mischungsgewicht ganz deutlich werden. — Wenn ein Metall mit Sauerstoff zwei Salzbasen bildet, und wenn einer jeden derselben eine Schwefelverbindung entspricht, so wird sich wiederum, wenn diese Schwefelmetalle unter Einwirkung von Säuren durch Wasser zersetzt werden, ein mit Schwefel gesättigtes Schwefelwasserstoffgas bilden, und die Säure wird sich mit dem zu gleicher Zeit gebildeten Oxydul oder Oxyd verbinden, wie dieses bei den Verbindungen des Kupfers mit Schwefel der Fall ist; es kann jedoch auch eine andere Art von Zersetzung statt finden, wenn nemlich das Metall vorzugsweise geneigt ist, eine höhere Schwefelverbindung zu bilden, als diejenige ist, welche dem Oxyd entspricht. — So gibt es ein Eisenoxydul und ein Eisenoxyd, und diesen entsprechende Schwefelverbindungen: das dem Oxydul entsprechende Schwefeleisen wird durch verdünnte Säuren in Schwefelwasserstoffgas und in ein Eisenoxydulsalz zersetzt, aber das dem Oxyd entsprechende Schwefeleisen zersetzt sich nicht in Schwefelwasserstoffgas und Oxydsalz, sondern es wird eine noch höhere Schwefelverbindung neben Schwefelwasserstoffgas und Eisenoxydulsalz gebildet.

Sehr viele Metalle verbinden sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen, als mit dem Sauerstoff: so verbindet sich z. B. das Kalium mit dem Schwefel in wenigstens 5 verschiedenen Verhältnissen, während man nur 2 Verbindungen dieses Metalls mit dem Sauerstoff mit Bestimmtheit kennt; das Eisen verbindet sich mit dem Schwefel in 4 Verhältnissen, während man nur 2 Sauerstoffverbindungen kennt. Es wurde schon angeführt, dass höhere Schwefelverbindungen anderer Metalle mittelst der entsprechenden Kaliumverbindungen des Schwefels

dargestellt werden können. Solche Schwefelverbindungen, welche einer nicht existirenden höheren Oxydationsstufe entsprechen, werden durch verdünnte Säuren entweder gar nicht zersetzt, wie eine gewisse Verbindung des Eisens mit Schwefel, (Schwefelkies), oder, wenn sie zersetzt werden, scheidet sich neben dem sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgas unverbundener Schwefel aus.

Alle Schwefelmetalle sind fest, die meisten sind spröde, auch wenn die Metalle sehr dehnbar sind. Einige zeigen Metallglanz, sind undurchsichtig, wie z. B. Schwefeleisen, und heissen dann *Kiese*; andere sind ohne Metallglanz, durchscheinend, und führen dann den Namen *Blenden*, z. B. Schwefelzink. Die meisten sind krystallisirbar. Ihr specif. Gewicht ist immer geringer, als das des Metalls, wenn dieses letztere nicht, wie es bei dem Kalium und Natrium der Fall ist, geringer ist, als das des Schwefels. Die Schwefelverbindungen der leicht schmelzbaren Metalle sind schwerer, die der schwer schmelzbaren leichter schmelzbar, als das Metall; die Verschiedenheit in dem Grad der Schmelzbarkeit ist gewöhnlich sehr beträchtlich. Meistens sind die Schwefelmetalle weniger flüchtig als das reine Metall, übrigens lassen sich einige schon unter der Rothglühhitze verdampfen, wie Schwefelquecksilber, Schwefelarsenik.

Von den Schwefelmetallen, welche sich durch Hitze nicht verflüchtigen lassen, scheint nur das Schwefelgold durch höhere Temperatur in verdampfenden Schwefel und zurückbleibendes Metall zersetzt zu werden; die übrigen werden entweder, wenn sie bei abgehaltenem Zutritt der Luft geglüht werden, gar nicht zersetzt, oder es verflüchtigt sich hierbei in der Regel nur so viel Schwefel, dass ein Schwefelmetall zurückbleibt, welches der stärksten Salzbasis dieses Metalls entspricht. — Vollkommen trockenes Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft zeigt auf die Schwefelmetalle bei der gewöhnlichen Temperatur keine Einwirkung; alle

werden aber bei einer höheren Temperatur durch reines Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft zersetzt, wobei theils schwefligsaures Gas und Metall oder Metalloxyd, theils schwefelsaures Metalloxyd sich bildet. — Schwefligsaures Gas und Metall bildet sich da, wo die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff sehr gering ist, wie beim Erhitzen der Schwefelverbindungen der edlen Metalle, des Schwefelquecksilbers (Zinnobers), an der Luft; schwefligsaures Gas und Metalloxyd da, wo die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff grösser, aber die Verwandtschaft des Oxyds zu der Schwefelsäure nicht sehr gross ist, wie bei Schwefel-Antimon,-Wissmuth u. a., auch bei dem Schwefeleisen in hoher Temperatur; schwefelsaures Metalloxyd da, wo die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff und des Oxyds zu der Schwefelsäure beträchtlich ist, wie bei dem Schwefelkupfer, bei dem Schwefeleisen in nicht zu hoher Temperatur, zum Theil beim Schwefelzink, besonders aber bei den Verbindungen der Alkalimetalle mit Schwefel. — Feuchtes Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft wirken bei der gewöhnlichen Temperatur auf solche Schwefelmetalle oxydirend ein, deren Metalle leicht oxydirbar sind, wie die Metalle der Alkalien, das Eisen u. s. f.

Während bei weitem die meisten Chlormetalle im Wasser (als solche, oder als salzsaure Metalloxyde) löslich sind, so sind dagegen die wenigsten Schwefelmetalle im Wasser löslich. — Im Wasser lösen sich vorzüglich auf die Schwefelverbindungen der Alkalimetalle, auch einige Schwefelverbindungen der Erdmetalle, wie Schwefelberyllium; die Verbindungen aller übrigen Metalle mit Schwefel sind aber entweder im Wasser ganz unauflöslich, oder wenn auch der seltene Fall eintritt, dass sich einige, wie z. B. das Schwefelarsenik, im Wasser lösen, wenn man sie demselben in fein zertheiltem Zustand darbietet, so werden sie doch durch Säuren daraus niedergeschlagen. — Dagegen lösen sich mehrere Schwefelmetalle, namentlich die von elektronegativen Metallen gebildeten, die entweder nicht, oder nur unter besondern Umständen im Wasser löslich sind, wie Schwefelantimon, Schwefelarsenik, unter Vermittlung der für sich auflöslichen, durch elektropositive

Metalle gebildeten Schwefelmetalle, im Wasser auf, und lassen sich daraus durch stärkere Säuren wieder niederschlagen. — Es entsteht nun hier wiederum die Frage, wie man diese Auflösungen der Schwefelmetalle in Wasser zu betrachten habe, ob sie sich als solche im Wasser lösen, oder ob das Wasser zersetzt werde und ein hydrothionsaures Metalloxyd sich bilde? Diese Frage lässt sich für die Schwefelmetalle eben so wenig mit Bestimmtheit entscheiden, als für die Chlormetalle u. s. f.

Einige Schwefelmetalle verbinden sich, wie schon angeführt wurde, mit dem Oxyd desselben Metalls, andere, (Kalium), verbinden sich mit Schwefelwasserstoff, viele endlich verbinden sich unter sich, meistens in bestimmten Verhältnissen, und mehrere solcher zusammengesetzter Schwefelmetalle kommen in der Natur vor.

Die *Reduction* der Metalle aus den Schwefelmetallen ist in der Regel complicirter als die aus den Oxyden: diese letzteren braucht man in den meisten Fällen blos mit Kohle zu glühen, um das Metall zu erhalten. Mehrere Schwefelmetalle werden zwar auch durch Glühen mit Kohle zersetzt unter Bildung von Schwefelkohlenstoff, aber es wird hierzu eine sehr hohe Temperatur erfordert, und nicht immer vermag die Kohle den ganzen Schwefelgehalt zu entziehen; man wendet daher diese Methode nie an. Wasserstoffgas entzieht nur wenigen Schwefelmetallen den Schwefel, mit welchem es sich zu Schwefelwasserstoffgas verbindet, wenn man es über das glühende Schwefelmetall leitet, namentlich dem Antimon, Wissmuth, Silber, also gerade solchen Schwefelmetallen, aus welchen sich das Metall auch auf andere Weise sehr leicht isoliren lässt; andere Metalle treten den Schwefel nur theilweise, die meisten gar nicht an das Wasserstoffgas ab. Aus einigen Schwefelmetallen lässt sich das Metall auf die Weise erhalten, dass man sie mit einem Metall erhitzt, das zu dem Schwefel eine grössere

Verwandtschaft hat: so aus Schwefel-Quecksilber, — Antimon,-Wissmuth, durch Glühen mit Eisen, wobei Schwefeleisen gebildet wird. Die gebräuchlichste Methode, die Metalle aus ihren Schwefelverbindungen zu isoliren, besteht jedoch darinn, dass man das Schwefelmetall zuerst in ein Metalloxyd verwandelt, und dieses letztere dann durch Glühen mit Kohle reducirt. Dieses geschieht durch das *Abschwefeln* oder *Rösten*, indem das Schwefelmetall gelinde, unter häufigem Umrühren, an der Luft erhitzt wird. Der Schwefel entweicht als schweflige Säure und das Metall bleibt in der Regel oxydirt zurück. — Ist jedoch seine Verwandtschaft zum Sauerstoff sehr gering, so bleibt es rein zurück, und man erhält daher z. B. aus Schwefelquecksilber, Schwefelsilber, reines Metall. Auch in dem Fall, wenn bei diesem Rösten der Sauerstoff der Luft nicht hinreicht, den Schwefel und zugleich das Metall zu oxydiren, erhält man reines Metall, wie z. B. bei dem Rösten des Schwefelbleis, wo dann gerade dieses ohne allen Zusatz erhaltene Blei das reinste ist. Gewöhnlich bildet sich auch schwefelsaures Metalloxyd, und man kann dann durch Zusatz einer Basis (Kalk), welche sich mit der Säure verbindet, das Oxyd von der Säure trennen, wie dieses beim Ausscheiden des Bleis aus dem Schwefelblei üblich ist. Zu der Reduction des gebildeten Metalloxyds bedarf man nicht einmal immer der Kohle; sie kann bisweilen durch beigemengtes Schwefelmetall selbst bewirkt werden, indem der Schwefel mit dem Sauerstoff des Oxyds schweflige Säure bildet, und auf diese Weise sowohl aus dem Oxyd als aus dem Schwefelmetall, Metall gewonnen wird, wie dieses wiederum beim Ausschmelzen des Bleis aus Schwefelblei der Fall ist. — Ist das Schwefelmetall mit einer grösseren Menge anderer Schwefelmetalle verbunden, so ist die Ausscheidung des reinen Metalls oft weit verwickelter. So wird in Europa das meiste Kupfer aus einem mit Schwefeleisen verbundenen Schwefelkupfer (dem sogenannten Kupferkies) gewonnen. Hier ist der Gang im Wesentlichen der, dass man zuerst den grössten Theil des Schwefeleisens entfernt, das erhaltene reinere Schwefelkupfer durch Rösten in Kupferoxyd verwandelt, und dieses durch Kohle re-

ducirt. Die Entfernung des Schwefeleisens geschieht auf eine sehr sinnreiche Weise. Man röstet das Erz, wodurch Kupfer- und Eisen-Oxyd, zum Theil mit Schwefelsäure verbunden, erhalten werden. Würde man nun diese Oxyde mit Kohle allein glühen, so würde der grössere Theil Eisen mit dem Kupfer verbunden bleiben, und ein, nur weniger Schwefel enthaltendes, Product erhalten werden. Man setzt daher Kieselerde (Quarz, oder quarzreiche Fossilien) zu. Diese schützt durch ihre grosse Neigung, sich mit dem Eisenoxydul zu kieselsaurem Eisenoxydul zu verbinden, das letztere vor der Reduction, und macht, dass dieses Metall dem grössern Theil nach in die Schlacke übergeht. — Bei der Ausscheidung eines Metalls aus einem zusammengesetzten Schwefelmetall kann auch der Fall vorkommen, dass man zunächst die Metalle in Verbindung mit einander erhält. So wird bei der Ausscheidung des Silbers aus einem Schwefelsilber haltenden Schwefelblei zunächst ein silberhaltiges Blei (welches auch wohl Kupfer u. s. f. enthalten kann) gewonnen. Erhitzt man dasselbe an der Luft, so werden die leicht oxydirbaren Metalle oxydirt, und das Silber scheidet sich rein aus. Die Verbindungen der Alkalimetalle mit Schwefel werden durch das Rösten nicht in reine Metalloxyde, sondern in schwefelsaure Metalloxyde verwandelt. Wollte man daher aus solchen Schwefelmetallen das Metall isoliren, so müsste zuerst aus dem erhaltenen schwefelsauren Salz das reine oder kohlensaure Oxyd dargestellt werden.

7) *Metalle und Selen.*

Das Verhalten des Selens zu den Metallen ist dem des Schwefels so vollkommen analog, dass, so weit überhaupt das erstere untersucht worden ist, das von dem letzteren Angeführte auch für das erstere gilt. Man erhält die Selenmetalle auf ähnliche Weise, wie die Schwefelmetalle, theils durch unmittelbares Zusammenschmelzen, wobei ebenfalls bisweilen, wie bei dem Schwefel, eine, jedoch schwächere, Feuerentwicklung eintritt, theils indem man Selenwasserstoffsäure, oder selenwasserstoffsaure Alkalien mit aufgelösten Metallsalzen zusammenbringt, theils indem man Selen

mit reinen oder kohlensauren Metalloxyden, namentlich Alkalien, erhitzt.

8) *Metalle und Kohlenstoff.*

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Metallen sind im Ganzen beschränkt, und von wenig Interesse. Ein einziges Metall, das Eisen, welches mit verschiedenen Mengen von Kohlenstoff, Stahl und Gusseisen bildet, verdient wegen der in technischer Hinsicht so höchst merkwürdigen Eigenschaften, die es durch diese Verbindung erhält, in dieser Beziehung besonders angeführt zu werden. Die Kohlenstoffmetalle bilden sich theils beim Glühen von Metallen oder Metalloxyden in Berührung mit Kohle, theils beim Erhitzen von Cyanmetallen bei abgehaltenem Luftzutritt, wobei der Stickstoff des Cyans als Stickgas entweicht und ein Kohlenstoffmetall zurückbleibt. Diese letztere Methode findet bei solchen Metallen eine Anwendung, die zum Sauerstoff keine zu grosse und keine zu geringe Verwandtschaft haben; denn die Verbindungen des Cyans mit den Alkalimetallen werden bei abgehaltenem Luftzutritt durch Glühen nicht zersetzt, und die Verbindungen des Cyans mit den edlen Metallen entwickeln beim Glühen Cyangas, und es bleibt reines Metall. Gerade hieraus erhellt nun aber auch, dass wenn ein Cyanmetall Stickgas beim Glühen entwickelt, der zurückbleibende Kohlenstoff mit dem Metall chemisch verbunden und nicht mechanisch gemengt ist, was auch noch daraus sich ergibt, dass das Metall und die Kohle durch Schlämmen nicht von einander getrennt werden können. Die Metalle verlieren durch ihre Verbindung mit Kohlenstoff an Geschmeidigkeit und können dadurch sogar ganz spröde werden.

Da die Metalle so wenig geneigt sind, Verbindungen mit dem Kohlenstoff einzugehen, so kann von einer Isolirung (Reduction) derselben aus den Kohlenstoffmetallen selten die Rede seyn. — Das einzige in technischer Hinsicht wich-

tige Beispiel liefert das Eisen. Beim Ausschmelzen des Eisens aus seinen Erzen erhält man zunächst ein mit Kohle verbundenes Eisen (Gusseisen, Roheisen), welches diesem Gehalt an Kohle seine Schmelzbarkeit und Sprödigkeit verdankt. Soll ein hämmerbares Eisen (Stabeisen) dargestellt werden, so muss man die Kohle des Gusseisens fortschaffen. Dieses geschieht durch den sogenannten *Frischprocess.* Man bedeckt das Gusseisen mit Kohle und Frischschlacke, d. h. der leichtschmelzbaren Verbindung der aus der Asche der Kohle herstammenden Kieselerde mit Eisenoxydul, welche sich bei dieser Operation bildet, und schmilzt so das Gusseisen um. Ein Theil Eisen verbrennt zu Oxydul, auch ein Theil der Kohle verbrennt; der grösste Theil der Kohle aber wird dadurch entfernt, dass man die Schlacke in die geschmolzene Gusseisenmasse einrührt. Das oxydirte Eisen der Schlacke wird hierbei durch die Kohle reducirt, welche sich selbst in Kohlenoxydgas verwandelt, und als solches entweicht und an der Oberfläche des Eisens verbrennt. Im Verhältniss, als die Kohle des Gusseisens entfernt wird, nimmt die Flüssigkeit des Eisens ab: es wird zähe, und erstarrt zuletzt ganz. Aus dem gefrischten Eisen wird dann durch grosse Hämmer oder Walzen die mechanisch eingemengte Schlacke ausgepresst und dasselbe zu Stäben ausgeschmiedet. Dieses ist die gewöhnliche Frischmethode (deutsche Frischschmiede). — Kleinere Mengen von Eisen können auch durch blosses Schmelzen an der Luft entkohlt (d. h. gefrischt) werden, in welchem Fall die Kohle grösstentheils dadurch entfernt wird, dass sie auf Kosten des Sauerstoffs der Luft verbrennt. Hiebei verbrennt auch ein grosser Theil Eisen, aber die mechanische Beimengung von Schlacke wird mehr vermieden (Wallonenschmiede).

9) *Metalle und Stickstoff.*

Ob die Metalle mit Stickstoff verbunden werden können, lässt sich noch nicht mit Sicherheit behaupten. Nach der Angabe von Despretz verbindet sich das in der Glühhitze auf Ammoniakgas einwirkende Eisen mit Stickstoff (vergl. S. 245).

10) *Metalle und Kohlenstickstoff* (*Cyan*).

Während der Kohlenstoff nur mit wenigen Metallen Verbindungen eingeht, die nicht die entfernteste Analogie mit den Verbindungen des Sauerstoffs, Chlors, Jods u. s. f., und des Schwefels mit den Metallen zeigen, und während der Stickstoff mit den Metallen gar nicht in Verbindung treten zu können scheint, so sieht man jetzt aus der Verbindung dieser Stoffe, welche beide nur mit Sauerstoff Säuren bilden, und von denen der letztere ausserdem mit Wasserstoff die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung so isolirt stehende Salzbasis, das Ammoniak, bildet, einen Körper — das Cyan — entstehen, welcher dem Chlor, Brom, Jod, Schwefel im höchsten Grade analog ist, und sich an diese Körper, gleichsam als ein Element, anschliesst. — Es scheint, dass alle Metalle mit Cyan verbunden werden können, aber nur wenige lassen sich mit demselben direct verbinden, da die Mehrzahl der Cyanmetalle durch höhere Temperatur theils in Cyangas und Metall, theils in Stickgas und Kohlenstoffmetall zersetzt wird; nur das Kalium (und ohne Zweifel auch das Natrium) absorbirt das Cyangas mit Hülfe der Wärme sehr rasch; die Verbindung erfolgt unter Lichtentwicklung. Ueberhaupt aber erhält man die Cyanmetalle entweder unmittelbar, wenn man Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) mit Metalloxyden zusammenbringt, oder erst beim Abdampfen, indem der Wasserstoff der Blausäure mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Wasser sich verbindet. Einige Cyanmetalle erhält man durch Glühen von Stickstoff und Kohlenstoff enthaltenden organischen Materien mit Metalloxyden, namentlich mit Kali, wie dieses bei dem Stickstoff ausführlich erörtert wurde; und wenn man auch auf diese Weise nur sehr wenige Cyanmetalle, und diese nicht rein, darstellen kann, so dient doch das dabei erhaltene Product mittelbar zur Darstellung aller übrigen Cyanmetalle. Im Verschlossenen erhitzt, zersetzen sich einige Cyanmetalle, wie das Cyankalium, nicht,

andere werden unter Entwicklung von Stickgas und Bildung von Kohlenstoffmetall zersetzt, wie das Cyaneisen, Cyanblei u. a.; noch andere in Cyangas und Metall, wie Cyanquecksilber, und, theilweise, Cyansilber. — An der Luft erhitzt, werden alle Cyanmetalle zersetzt, unter Bildung von Kohlensäure, Metalloxyd oder Metall, und Entwicklung von Stickgas. — Im Wasser lösen sich sehr viele Cyanmetalle (als Cyanmetalle oder als blausaure Metalloxyde) auf, so das Cyankalium, Cyanquecksilber; andere, wie das Cyansilber, lösen sich nicht auf. — Die Zusammengesetztheit des Cyans macht, dass die Cyanmetalle, wenn sie mit wenig Wasser schnell erhitzt werden, wie z. B., wenn feuchtes Cyanquecksilber destillirt wird, verschiedene Verbindungen entstehen lassen, namentlich Kohlensäure, Ammoniak, Blausäure, Metall (oder Metalloxyd). Alle Cyanmetalle entwickeln mit Salzsäure, einige auch mit andern wässrigen Säuren, Blausäure.

Die Cyanmetalle sind in hohem Grade geneigt, sich mit andern Cyanmetallen zu verbinden; diese Verbindungen kann man entweder als Salze betrachten, in welchen das Cyan die Rolle des Sauerstoffs spielt, und das eine Cyanmetall Säure, das andere Basis ist, oder als Doppelcyanüre, und, sofern sie sich im Wasser lösen, als blausaure Doppelsalze. — Auch verbinden sich einige Cyanmetalle mit dem Oxyd desselben Metalls, wie mehrere Chlor- und Schwefel-Metalle; so erhält man z. B. Cyanquecksilber-Quecksilberoxyd, wenn man die wässrige Lösung des Cyanquecksilbers in der Hitze mit Quecksilberoxyd sättigt, zur Krystallisation abdampft, und die erhaltenen Krystalle trocknet.

Da sich alle Cyanmetalle durch Glühen an der Luft in Metalloxyd oder Metall zersetzen, so wird die Isolirung der Metalle aus den Cyanmetallen auf die Reduction der Metalle aus den Metalloxyden zurückgeführt.

11) *Metalle und Phosphor.*

Die Verwandtschaft des Phosphors zu den Metallen ist bedeutend geringer als die des Schwefels, und ohnediess geringer als die des Chlors u. s. f. Man erhält die Phosphormetalle: 1) indem man Phosphor mit dem glühenden oder geschmolzenen Metall zusammenbringt, z. B. denselben in Dämpfen durch das glühende Metall hindurchtreibt. Auch die Verbindung des Phosphors mit einigen Metallen erfolgt unter Feuerentwicklung. 2) Indem man reine oder kalkhaltige Phosphorsäure mit Metall, mit oder ohne Kohle, zusammenglüht, wobei ein Theil des Metalls, oder die Kohle, mit dem Sauerstoff der Phosphorsäure, und ein anderer Theil Metall mit dem Phosphor sich verbindet. 3) Indem man das phosphorsaure Metalloxyd mit Kohlenpulver glüht. 4) Indem man ein Metalloxyd mit Phosphor erhitzt, wobei ein Theil Phosphor mit dem Sauerstoff des Metalloxyds, ein anderer Theil mit dem Metall sich verbindet. 5) Durch Zusammenbringen von Phosphorwasserstoffgas mit Metalloxyden oder deren Auflösungen in Säuren.

Die Phosphormetalle sind fest, undurchsichtig, von metallischem Glanz, fast ohne Ausnahme spröde. Mehrere verlieren den Phosphor bei sehr hoher Temperatur, und es gründet sich hierauf eine Bereitungsart des Phosphors, nemlich die aus phosphorsaurem Bleioxyd und Kohlenpulver, indem hiebei zuerst Phosphorblei gebildet wird, welches bei fortdaurender Einwirkung einer starken Glühhitze den grössten Theil Phosphor fahren lässt. Der Phosphor aller Phosphormetalle verbrennt bei höherer Temperatur, und es bildet sich bisweilen irgend ein basisches, nie ein neutrales phosphorsaures Salz; daher verflüchtigt sich immer eine bedeutende Menge Phosphor, wenn man ein neutrales phosphorsaures Salz durch Glühen mit Kohle in ein Phosphormetall verwandelt.

In seinem Verhalten zu den Metallen zeigt der Phosphor keine bemerkenswerthe Analogie mit dem Schwefel, Chlor u. s. f. Da der Phosphor mit dem Wasserstoff keinen sauren, sondern vielmehr einen basischen Körper bildet, — wie dieses wenigstens aus der Verbindung des Phosphorwasserstoffgases mit dem jodwasserstoffsauren Gas zu einem in Würfeln krystallisirenden Körper zu erhellen scheint — so muss, wenn ein Phosphormetall durch Wasser zersetzt wird, der Hergang ein ganz anderer seyn, als wenn ein Schwefel- oder Chlor-Metall sich durch Wasser zersetzt. Das Metall sowohl, als ein Theil des Phosphors, werden durch den Sauerstoff des Wassers oxydirt, während ein anderer Theil Phosphor mit dem Wasserstoff des Wassers entweichendes Phosphorwasserstoffgas bildet; so bildet sich z. B., wenn Wasser durch Phosphorbaryum zersetzt wird, Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorigsaurer Baryt.

Die *Reduction* der Metalle aus den Phosphormetallen würde mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden seyn, sie hat übrigens wenig praktisches Moment, da kein einziges Metall in Verbindung mit Phosphor, und nur wenige Metalloxyde in Verbindung mit Phosphorsäure in der Natur angetroffen werden. Manche Phosphormetalle verlieren zwar in höherer Temperatur den Phosphor, aber schwerlich dürfte dieses je vollständig der Fall seyn, und man müsste daher vor allem den Phosphor vollständig entfernen, was z. B. auf die Art geschehen könnte, dass man das Phosphormetall durch Erhitzen mit Salpetersäure in phosphorsaures Metalloxyd, dieses hierauf durch Schwefelsäure in ein schwefelsaures Salz verwandelte, die Phosphorsäure durch Alkohol, in welchem das schwefelsaure Salz unauflöslich ist, entfernte, und nun aus dem schwefelsauren Salz das Metall nach den oben angegebenen Methoden isolirte. — Einen Fall gibt es jedoch, in welchem die Entfernung des Phosphors aus einem Phosphormetall von praktischem Interesse seyn würde. Einige

Eisenerze nemlich enthalten phosphorsaures Eisenoxyd beigemengt, welches beim Ausschmelzen des Eisens mit Kohle in Phosphoreisen verwandelt wird, so dass man also ein durch Phosphor verunreinigtes Eisen bekommt, welches dadurch *kaltbrüchig* wird, d. h. die Eigenschaft erhält, sich zwar in der Glühhitze hämmern zu lassen, aber in der Kälte beim Biegen zu brechen. Bis jetzt hat man kein Mittel gefunden, diesen grossen Fehler zu verbessern.

12) *Metalle und Silicium.*

Die Verbindungen des Siliciums mit den Metallen sind wenig gekannt; so weit man sie aber kennt, zeigt das Silicium auch in dieser, wie in andern Beziehungen, eine grosse Analogie mit dem Kohlenstoff. Silicium, wenn es einmal in isolirtem Zustand sich befindet, verbindet sich, gerade wie der Kohlenstoff, sehr schwer mit den Metallen; doch konnte Blei, Zinn, Kupfer, Silber vor dem Löthrohr damit zusammengeschmolzen werden. In dem Augenblick aber, wo das Silicium aus Kieselerde reducirt wird, verbindet es sich mit vielen Metallen, mit denen es in Berührung kommt, jedoch immer in geringer Menge. — So wird, wenn man reines Platin mit einem Gemeng von Kohle und Thon (kieselsaurer Thonerde), oder blos in Berührung mit gewöhnlicher Kohle (welche eine kieselerdehaltige Asche liefert) zusammenschmilzt, ein siliciumhaltiges Platin erhalten, welches bedeutend härter ist als reines Platin. — Das Eisen lässt sich durch Silicium, ohne allen Zusatz von Kohle, in Stahl verwandeln, d. h. es erhält durch Verbindung mit Silicium die Eigenschaft, sich härten zu lassen.

13) *Metalle und Bor.*

Von den Verbindungen der Metalle mit dem Bor weiss man sehr wenig; ob sich das Kalium mit Bor verbinden könne, ist zweifelhaft; mit Eisen scheint es sich verbinden zu lassen. Auf jeden Fall ist das Bor wenig geneigt, sich

mit Metallen zu verbinden, und schliesst sich daher auch in dieser Beziehung an den Kohlenstoff und das Silicium an.

14) *Metalle und Wasserstoff.*

Nur sehr wenige Metalle verbinden sich mit dem Wasserstoff, nemlich Arsenik und Tellur, also gerade solche Metalle, die auch in anderer Beziehung eine sehr grosse Analogie mit gewissen nicht-metallischen Körpern zeigen. Das Tellur bildet mit dem Wasserstoff eine dem Schwefelwasserstoff analoge Säure; nicht so das Arsenik, das sich weit mehr dem Phosphor analog zeigt. Ob das Kalium mit Wasserstoff verbunden werden könne, ist sehr zweifelhaft.

B) *Verhalten der Metalle zu den Metallen.*

Wenn ein jedes Metall sich mit einem jeden andern verbinden könnte, so würde, wenn die Zahl der Metalle $= n$ ist, die Anzahl der möglichen binären Verbindungen $\frac{n(n-1)}{2}$, also 820 seyn, da man gegenwärtig 41 verschiedene Metalle unterscheidet. Mehrere dieser Verbindungen sind aber noch gar nicht untersucht, und manche Metalle konnten bis jetzt, aller angewendeten Bemühungen ungeachtet, nicht mit einander verbunden werden. Die Verbindungen der Metalle mit einander nennt man *Legirungen* (alliages), die des Quecksilbers mit andern Metallen werden gewöhnlich mit dem Namen *Amalgame* bezeichnet. Wollte man einem Metall, welches eine, wenn auch noch so kleine, Menge eines andern Metalls enthält, den Namen Legirung geben, so würden alle Metalle, so wie sie im Handel vorkommen, wenn sie nicht mit besonderer Sorgfalt dargestellt worden sind, Legirungen genannt werden müssen; — so enthält alles Blei etwas Silber, alles Kupfer etwas Eisen, alles Zinn Spuren von Arsenik u. s. f. Den Namen Legirung erhalten aber nur solche metallische

Massen, in welchen die Eigenschaften eines Metalls durch ein anderes bedeutend modificirt werden, wie z. B. die des Kupfers durch das Zink im Messing. Es kommt jedoch bisweilen der Fall vor, dass die Eigenschaften eines Metalls durch sehr kleine Mengen eines fremden bedeutend modificirt werden, so namentlich die Eigenschaften des Eisens durch sehr kleine Beimengungen von Silber, Rhodium u. s. f.

Die Metalle verbinden sich mit einander theils innig, nach bestimmten Verhältnissen, theils schmelzen sie blos zusammen, und bilden Verbindungen, die von derselben Natur sind, wie z. B. eine Verbindung von Wasser und Alkohol, oder wenn ein Salz sich im Wasser löst. Es ist aus diesem Grunde oft sehr schwer, eine Verbindung nach bestimmten Verhältnissen hervorzubringen, weil diese, wenn sie auch wirklich existirt, mit einem Ueberschuss des einen oder des andern Metalls zusammenschmilzt, den man in der Regel nicht leicht entfernen kann. Bisweilen gelingt dieses durch die Krystallisationsfähigkeit der Verbindung, oder dadurch, dass man den Ueberschuss des einen Metalls verflüchtigt; — so ist z. B. der *arbor Dianae* eine durch Kunst darstellbare krystallisirte Verbindung von Silber und Quecksilber, welche auch in der Natur vorkommt; so lässt sich aus einer Legirung von überschüssigem Zink und Kupfer der Ueberschuss des ersteren Metalls, aber nur dieser, durch Destillation entfernen. — An welchen Merkmalen man eine *bestimmte* Verbindung eines Metalls mit einem andern erkennen könne, lässt sich erst durch die Lehre von dem Mischungsgewicht deutlich machen. Die dem Schwefel und Phosphor analogen Metalle, welche mit Sauerstoff mehr oder weniger ausgezeichnete Säuren bilden, wie Arsenik, Tellur und Antimon, sind vorzüglich geneigt, mit andern elektropositiveren Metallen in bestimmten Verhältnissen sich zu verbinden, und die Natur bietet viele Beispiele solcher Verbindungen dar.

Wenn Metalle sich mit einander verbinden sollen, so

mit Metallen zu verbinden, und schliesst sich daher auch in dieser Beziehung an den Kohlenstoff und das Silicium an.

14) *Metalle und Wasserstoff.*

Nur sehr wenige Metalle verbinden sich mit dem Wasserstoff, nemlich Arsenik und Tellur, also gerade solche Metalle, die auch in anderer Beziehung eine sehr grosse Analogie mit gewissen nicht-metallischen Körpern zeigen. Das Tellur bildet mit dem Wasserstoff eine dem Schwefelwasserstoff analoge Säure; nicht so das Arsenik, das sich weit mehr dem Phosphor analog zeigt. Ob das Kalium mit Wasserstoff verbunden werden könne, ist sehr zweifelhaft.

B) *Verhalten der Metalle zu den Metallen.*

Wenn ein jedes Metall sich mit einem jeden andern verbinden könnte, so würde, wenn die Zahl der Metalle = n ist, die Anzahl der möglichen binären Verbindungen $\frac{n(n-1)}{2}$, also 820 seyn, da man gegenwärtig 41 verschiedene Metalle unterscheidet. Mehrere dieser Verbindungen sind aber noch gar nicht untersucht, und manche Metalle konnten bis jetzt, aller angewendeten Bemühungen ungeachtet, nicht mit einander verbunden werden. Die Verbindungen der Metalle mit einander nennt man *Legirungen* (alliages), die des Quecksilbers mit andern Metallen werden gewöhnlich mit dem Namen *Amalgame* bezeichnet. Wollte man einem Metall, welches eine, wenn auch noch so kleine, Menge eines andern Metalls enthält, den Namen Legirung geben, so würden alle Metalle, so wie sie im Handel vorkommen, wenn sie nicht mit besonderer Sorgfalt dargestellt worden sind, Legirungen genannt werden müssen; — so enthält alles Blei etwas Silber, alles Kupfer etwas Eisen, alles Zinn Spuren von Arsenik u. s. f. Den Namen Legirung erhalten aber nur solche metallische

Massen, in welchen die Eigenschaften eines Metalls durch ein anderes bedeutend modificirt werden, wie z. B. die des Kupfers durch das Zink im Messing. Es kommt jedoch bisweilen der Fall vor, dass die Eigenschaften eines Metalls durch sehr kleine Mengen eines fremden bedeutend modificirt werden, so namentlich die Eigenschaften des Eisens durch sehr kleine Beimengungen von Silber, Rhodium u. s. f.

Die Metalle verbinden sich mit einander theils innig, nach bestimmten Verhältnissen, theils schmelzen sie blos zusammen, und bilden Verbindungen, die von derselben Natur sind, wie z. B. eine Verbindung von Wasser und Alkohol, oder wenn ein Salz sich im Wasser löst. Es ist aus diesem Grunde oft sehr schwer, eine Verbindung nach bestimmten Verhältnissen hervorzubringen, weil diese, wenn sie auch wirklich existirt, mit einem Ueberschuss des einen oder des andern Metalls zusammenschmilzt, den man in der Regel nicht leicht entfernen kann. Bisweilen gelingt dieses durch die Krystallisationsfähigkeit der Verbindung, oder dadurch, dass man den Ueberschuss des einen Metalls verflüchtigt; — so ist z. B. der *arbor Dianae* eine durch Kunst darstellbare krystallisirte Verbindung von Silber und Quecksilber, welche auch in der Natur vorkommt; so lässt sich aus einer Legirung von überschüssigem Zink und Kupfer der Ueberschuss des ersteren Metalls, aber nur dieser, durch Destillation entfernen. — An welchen Merkmalen man eine *bestimmte* Verbindung eines Metalls mit einem andern erkennen könne, lässt sich erst durch die Lehre von dem Mischungsgewicht deutlich machen. Die dem Schwefel und Phosphor analogen Metalle, welche mit Sauerstoff mehr oder weniger ausgezeichnete Säuren bilden, wie Arsenik, Tellur und Antimon, sind vorzüglich geneigt, mit andern elektropositiveren Metallen in bestimmten Verhältnissen sich zu verbinden, und die Natur bietet viele Beispiele solcher Verbindungen dar.

Wenn Metalle sich mit einander verbinden sollen, so

muss wenigstens das eine in einem flüssigen Zustand sich befinden. Ist dann die Verwandtschaft beider zu einander gross, so kann eine Verbindung statt finden, auch wenn ihre Schmelzbarkeit sehr verschieden ist; so verbindet sich z. B. Quecksilber mit Gold schon in der Kälte. Ist dagegen das eine Metall sehr flüchtig, und das andere sehr schwerschmelzbar, so erfolgt keine Verbindung, wenn die Verwandtschaft beider sehr gering ist, wie bei Quecksilber und Eisen; oder die Verbindung findet blos bei mässiger Hitze statt, wird aber durch verstärkte Hitze wieder zersetzt, wie bei Eisen und Zink. — Wenn beide Metalle in flüssigem Zustand mit einander in Berührung gebracht werden, so befinden sie sich in dem für die Verbindung günstigsten Zustande, aber selbst dann, wenn die Legirung geschmolzen ist, hält es oft sehr schwer, eine gleichförmige Verbindung zu erhalten, wenn nemlich das eine Metall bedeutend schwerer ist, als das andere. — Wenn daher eine Legirung von Gold mit Silber, Kupfer u. s. f. in vertikal stehende Stangen ausgegossen wird, so enthält der obere Theil der Stange ein reineres und specif. schwereres Metall als der untere, weil nemlich dieser obere Theil derjenige Theil des geschmolzenen Metalls ist, welcher auf dem Boden des Tiegels sich befunden hatte.

Um die Legirungen der Metalle darzustellen, erhitzt man sie in einem bedeckten Tiegel, bis sie geschmolzen sind, rührt, um eine gleichförmige Verbindung zu erhalten, die geschmolzene Masse gut durcheinander, und giesst sie dann aus. Bei leicht schmelzbaren und leicht oxydirbaren Metallen, wie Blei und Zinn, wirft man im Augenblick der anfangenden Schmelzung etwas Harz, Oel u. s. f. in den Tiegel, um das gebildete Oxyd wieder zu reduciren. Ist die zum Schmelzen erforderliche Hitze so gross, dass diese Körper verbrennen würden, bevor sie wirken konnten, wie bei Eisen und Zinn, so wendet man, um die Luft abzuhalten, einen Glasfluss an. Wird der Versuch im Kleinen gemacht, und ist das eine Metall sehr leicht oxydirbar, wie Kalium, Natrium,

trium, so bringt man dieses in eine zugeschmolzene Glasröhre und das andere darüber, und erhitzt bis zum Schmelzen.

Den Legirungen kommen zwar die allgemeinen Eigenschaften der Metalle zu, sie haben Metallglanz, sind undurchsichtig, leiten Wärme und Elektricität; es kommen aber gewöhnlich neue Eigenschaften zum Vorschein, von denen man nicht sagen kann, dass auf sie aus den Eigenschaften der die Legirung zusammensetzenden Metalle im Voraus geschlossen werden konnte.

Die *Farbe* ändert sich häufig auf eine unerwartete Weise: — so bildet das bleigraue Arsenik mit dem rothen Kupfer eine fast silberweisse Legirung. — Das *specif. Gewicht* ist in höchst seltenen Fällen das arithmetische Mittel von den specif. Gewichten der die Legirung bildenden Metalle; oft ist es grösser, und fast eben so oft kleiner als dieses Mittel; die Metalle nehmen daher gewöhnlich im Augenblick ihrer Verbindung bald ein kleineres bald ein grösseres Volumen ein. Bisweilen ist sogar das specif. Gewicht einer Legirung grösser als das des schwersten Metalls, welches in dieselbe eingeht. — So sinkt ein Amalgam von Silber und Quecksilber in Quecksilber unter. Daher ist auch die Auflösung der bekannten Aufgabe von der Krone des Hiero unrichtig, weil dabei vorausgesetzt wurde, dass das specif. Gewicht einer Legirung aus Gold und Silber das arithmetische Mittel sey aus den specif. Gewichten der einzelnen Metalle, während es doch kleiner als dieses ist.

Die *Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit* wird bei der Verbindung der Metalle mit einander geringer; nicht nur sind alle Legirungen, welche spröde Metalle mit einander bilden, ebenfalls, ohne Ausnahme, spröde, sondern sogar die dehnbaren Metalle werden durch ihre Verbindung spröde, wenn nicht die Menge des einen Metalls sehr überwiegend ist, und selbst in diesem Fall ist die Legirung bisweilen spröde: — so wird eine Unze Gold durch einen halben Gran Blei spröde. — Die *Härte* nimmt bei der Verbindung der Metalle im All-

muss wenigstens das eine in einem flüssigen Zustand sich befinden. Ist dann die Verwandtschaft beider zu einander gross, so kann eine Verbindung statt finden, auch wenn ihre Schmelzbarkeit sehr verschieden ist; so verbindet sich z. B. Quecksilber mit Gold schon in der Kälte. Ist dagegen das eine Metall sehr flüchtig, und das andere sehr schwerschmelzbar, so erfolgt keine Verbindung, wenn die Verwandtschaft beider sehr gering ist, wie bei Quecksilber und Eisen; oder die Verbindung findet blos bei mässiger Hitze statt, wird aber durch verstärkte Hitze wieder zersetzt, wie bei Eisen und Zink. — Wenn beide Metalle in flüssigem Zustand mit einander in Berührung gebracht werden, so befinden sie sich in dem für die Verbindung günstigsten Zustande, aber selbst dann, wenn die Legirung geschmolzen ist, hält es oft sehr schwer, eine gleichförmige Verbindung zu erhalten, wenn nemlich das eine Metall bedeutend schwerer ist, als das andere. — Wenn daher eine Legirung von Gold mit Silber, Kupfer u. s. f. in vertikal stehende Stangen ausgegossen wird, so enthält der obere Theil der Stange ein reineres und specif. schwereres Metall als der untere, weil nemlich dieser obere Theil derjenige Theil des geschmolzenen Metalls ist, welcher auf dem Boden des Tiegels sich befunden hatte.

Um die Legirungen der Metalle darzustellen, erhitzt man sie in einem bedeckten Tiegel, bis sie geschmolzen sind, rührt, um eine gleichförmige Verbindung zu erhalten, die geschmolzene Masse gut durcheinander, und giesst sie dann aus. Bei leicht schmelzbaren und leicht oxydirbaren Metallen, wie Blei und Zinn, wirft man im Augenblick der anfangenden Schmelzung etwas Harz, Oel u. s. f. in den Tiegel, um das gebildete Oxyd wieder zu reduciren. Ist die zum Schmelzen erforderliche Hitze so gross, dass diese Körper verbrennen würden, bevor sie wirken konnten, wie bei Eisen und Zinn, so wendet man, um die Luft abzuhalten, einen Glasfluss an. Wird der Versuch im Kleinen gemacht, und ist das eine Metall sehr leicht oxydirbar, wie Kalium, Natrium,

trium, so bringt man dieses in eine zugeschmolzene Glasröhre und das andere darüber, und erhitzt bis zum Schmelzen.

Den Legirungen kommen zwar die allgemeinen Eigenschaften der Metalle zu, sie haben Metallglanz, sind undurchsichtig, leiten Wärme und Elektricität; es kommen aber gewöhnlich neue Eigenschaften zum Vorschein, von denen man nicht sagen kann, dass auf sie aus den Eigenschaften der die Legirung zusammensetzenden Metalle im Voraus geschlossen werden konnte.

Die *Farbe* ändert sich häufig auf eine unerwartete Weise: — so bildet das bleigraue Arsenik mit dem rothen Kupfer eine fast silberweisse Legirung. — Das *specif. Gewicht* ist in höchst seltenen Fällen das arithmetische Mittel von den specif. Gewichten der die Legirung bildenden Metalle; oft ist es grösser, und fast eben so oft kleiner als dieses Mittel; die Metalle nehmen daher gewöhnlich im Augenblick ihrer Verbindung bald ein kleineres bald ein grösseres Volumen ein. Bisweilen ist sogar das specif. Gewicht einer Legirung grösser als das des schwersten Metalls, welches in dieselbe eingeht. — So sinkt ein Amalgam von Silber und Quecksilber in Quecksilber unter. Daher ist auch die Auflösung der bekannten Aufgabe von der Krone des Hiero unrichtig, weil dabei vorausgesetzt wurde, dass das specif. Gewicht einer Legirung aus Gold und Silber das arithmetische Mittel sey aus den specif. Gewichten der einzelnen Metalle, während es doch kleiner als dieses ist.

Die *Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit* wird bei der Verbindung der Metalle mit einander geringer; nicht nur sind alle Legirungen, welche spröde Metalle mit einander bilden, ebenfalls, ohne Ausnahme, spröde, sondern sogar die dehnbaren Metalle werden durch ihre Verbindung spröde, wenn nicht die Menge des einen Metalls sehr überwiegend ist, und selbst in diesem Fall ist die Legirung bisweilen spröde: — so wird eine Unze Gold durch einen halben Gran Blei spröde. — Die *Härte* nimmt bei der Verbindung der Metalle im All-

gemeinen zu. — Das bekannteste Beispiel geben Gold und Silber; das letztere namentlich wird durch einen sehr geringen Zusatz von Kupfer viel härter, und man verbindet daher Kupfer mit Silber, um dieses letztere Metall für die gemeinen Zwecke des Lebens anwendbarer zu machen. — Auch die *Schmelzbarkeit* zeigt sich gewöhnlich bei Metalllegirungen grösser, als man nach der Schmelzbarkeit der einzelnen Metalle vermuthen sollte: — Natrium und Kalium, welche beide Metalle bei 0° fest sind, bilden in verschiedenen Verhältnissen Legirungen, die bei 0° flüssig sind; Platin lässt sich in Verbindung mit Arsenik schmelzen. Das auffallendste Beispiel liefert aber eine Legirung von z. B. 8 Th. Wissmuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn, welche schon in dem Dampf des siedenden Wassers schmilzt. Man bedient sich daher solcher Legirungen gewöhnlich, um zwei Stücke eines und desselben Metalls oder verschiedene Metalle dauerhaft an einander zu befestigen (zusammen zu löthen). Um zwei Metallstücke mittelst eines Metalles (Loths) mit einander zu verbinden, wird erfordert: 1) dass das Loth leichter schmelzbar sey, als die Metalle, welche durch dasselbe verbunden werden sollen, weil diese sonst ihre Form nicht beibehalten könnten; 2) dass das Loth mit der erforderlichen Festigkeit an die Oberflächen der zu verbindenden Metalle sich anhänge. Je geringer der Unterschied in der Schmelzbarkeit der Metalle und des Loths ist, desto dauerhafter ist, unter übrigens gleichen Umständen, die Löthung. Strengflüssige Metalle werden daher durch ein strengflüssiges Loth (Schlagloth), leichtflüssige durch ein leichtflüssiges (Schnellloth) gelöthet. — Zum Löthen des Platins z. B. bedient man sich einer Mischung von sehr vielem Platin und wenig Gold, die man auf einer glühenden Kohle mittelst Sauerstoffgas zusammengeschmolzen hat; zum Löthen des Goldes einer Legirung von Gold und Silber, oder Gold und Kupfer; zum Silber einer Mischung von Silber und Kupfer oder Silber und Messing; zu feinen Stahlarbeiten dient am besten Gold mit vielem Kupfer, oder Gold und Silber; zu gemeinen Stahl- und Eilen-Waaren dient Kupfer, oder eine Legirung aus gleichen Theilen Zinn und Eisen; zu Kupfer: Messing, und zu den harten Legirungen des Kupfers dient entweder ein aus 8—16 Th. Mes-

sing und 1 Th. Zink bestehendes Schlagloth, oder ein Schnellloth aus 3 Zink und 1 Blei. Kupfer wird auch mit reinem Zinn oder einer Mischung von Kupfer und Zinn gelöthet. Zum Löthen des Bleis und Zinns dient ein leichtflüssigeres Gemisch aus beiden Metallen, dem man, um es noch leichtflüssiger zu machen, verschiedene Mengen von Wissmuth zusetzt, z. B. 16 Zinn, 8 Blei, 4 Wissmuth. — Damit das Loth mit dem zu löthenden Metall genau sich verbinden könne, müssen die Oberflächen blank, d. h. frei von Oxyd seyn, welches sich während des Erhitzens bildet; daher die Anwendung von Borax beim Schlagloth, welcher das gebildete Metalloxyd auflöst; die von Harz beim Schnellloth, welches die Bildung von Oxyd verhindert.

Die Metalle zeigen in ihrem legirten Zustande bald eine grössere bald eine geringere Neigung sich zu oxydiren, als wenn sie isolirt sind. Sie scheinen sich besonders in dem Fall leichter zu oxydiren, wenn sie 1) durch die Legirung in einen flüssigen Zustand gebracht werden, folglich mit der Luft in grössere Berührung kommen, wie namentlich das mit Quecksilber zu einem flüssigen Amalgam verbundene Blei sich durch Schütteln mit Luft schnell oxydirt; 2) wenn die durch den Sauerstoff der Luft zu bildenden Oxyde eine bedeutende chemische Verwandtschaft zu einander haben; — so brennt eine Legirung von 3 Th. Blei und 1 Th. Zinn bei einer dunklen Rothglühhitze mit Lichtentwicklung und oxydirt sich fast augenblicklich, während jedes dieser Metalle für sich, unter den gleichen Umständen, langsam und ohne Lichtentwicklung sich oxydirt.

Bisher war nur von den *binären* Verbindungen der Metalle die Rede. Noch viel weniger, als mit diesen, hat man sich mit den ternären oder gar den quaternären Verbindungen derselben beschäftigt, und nur sehr wenige derselben sind beschrieben. — Man hat gefunden, dass wenn man 3 oder mehrere Metalle mit einander legiren will, der Zweck leichter erreicht wird, wenn man sie zu zwei und zwei mit einander verbindet, und dann erst alle zu einer einzigen Legirung zusammenschmilzt, als wenn man die Metalle einzeln mit

einander zu verbinden sucht. So lässt sich Eisen nicht gut mit Bronze (Kupfer-Zinn), Blei nicht gut mit Messing (Kupfer-Zink) verbinden, sehr leicht aber, wenn man in dem ersten Fall verzinntes Eisen mit Bronze, in dem letzteren eine Legirung von Blei und Zink mit Messing zusammenschmilzt.

In der Natur finden sich folgende Legirungen. Verbindungen von Arsenik: a) mit Nickel (Kupfernickel); b) mit Kobalt und etwas Eisen (Speiskobalt); c) mit Antimon; d) mit Wissmuth. Eine Verbindung von Antimon mit Silber (Antimonsilber); von Tellur, Gold und Silber (Schrifterz); von Tellur, Gold, Blei und Silber (Gelberz, Blättererz); von Silber und Quecksilber (Amalgam); von Eisen und Nickel (Meteoreisen); verschiedene Verbindungen von Gold und Silber; von Osmium und Iridium; von Platin mit mehreren andern Metallen (im gediegen Platin) u. s. f. Die meisten dieser Verbindungen sind übrigens mehr den Schwefelmetallen als wirklichen Legirungen zu vergleichen, insofern Tellur, Arsenik und Antimon unmittelbar an Schwefel und Phosphor sich anschliessen.

Nur bei sehr wenigen Legirungen findet eine technische Anwendung statt; ich will sie nach der Häufigkeit ihrer Anwendung aufführen. Die am häufigsten angewendete ist die von Zink und Kupfer in verschiedenen quantitativen Verhältnissen, zu Messing; sie ist dehnbarer und oxydirt sich weniger als das Kupfer selbst. — Kupfer und Zinn, (Kanonenmetall, Klockenmetall, Bronze, das Erz der Alten). Gold und Silber mit bestimmten Mengen von Kupfer verbunden, weil diese Metalle wegen ihrer grossen Weichheit in reinem Zustande sich zu sehr abnützen würden. Die schon angeführten verschiedenen Legirungen, welche zum Löthen gebraucht werden. Zinn und Eisen; insofern an der Stelle, wo beide Metalle in dem verzinnten Eisen einander berühren, wirklich eine Legirung derselben entsteht. Blei und Antimon, auch wohl etwas Zink und Kupfer, zu Buchdruckerlettern; das Blei allein ist viel zu weich. Quecksilber und Gold, und Quecksilber und Silber, zum Vergolden und Versilbern; Quecksilber und Zinn, zum Spiegelbe-

leg; Quecksilber und Wissmuth, um die Ballons von Krystallglas im Innern damit zu überziehen; Arsenik und Platin, ehmals angewendet, um das Platin zu bearbeiten, indem das Platin mit Arsenik zusammengeschmolzen und letzteres Metall durch Hitze wieder verjagt wurde; Eisen und Aluminium, Silber, Rhodium, Chrom u. s. f., um den Stahl zu verbessern u. s. f.

Allgemeine Methoden der Trennung der Metalle von einander.

Wenn von Methoden die Rede ist, durch welche verbundene Metalle getrennt werden können, so muss unterschieden werden, ob diese Operation im Grossen oder im Kleinen ausgeführt werden soll, denn die Methoden, welche bei Versuchen im Grossen anwendbar sind, würden häufig im Kleinen nicht ausführbar seyn, und diejenigen, deren man sich im Kleinen bedient, würden oft bei Versuchen im Grossen zu umständlich und kostspielig seyn; einige sind jedoch ebensowohl im Grossen wie im Kleinen anwendbar. — Die Methoden, deren man sich im Grossen zur Trennung der Metalle bedient, gründen sich auf folgende Verhältnisse:

1) Auf die Verschiedenheit der Metalle hinsichtlich ihrer Verflüchtigbarkeit durch höhere Temperatur. — So werden das Silber und Gold aus ihrer Verbindung mit Quecksilber durch höhere Temperatur geschieden, wobei das Quecksilber überdestillirt, von welchem keine Spur zurückbleibt. Das Quecksilber aber hatte ursprünglich den Zweck, diese Metalle, wenn sie in armen Erzen diffundirt sind, zu sammeln. — Auch die Verbindungen anderer verflüchtigbarer Metalle, wie Arsenik, Zink, mit nicht verflüchtigbaren, lassen sich auf diese Weise, jedoch weniger vollständig trennen, vorzüglich, wie es scheint, aus dem Grunde, weil sie grössere Verwandtschaften zu andern Metallen haben, wozu noch bei dem Zink die geringere Flüchtigkeit kommt.

2) Auf die Verschiedenheit der Metalle in Absicht auf Schmelzbarkeit. — Wenn die verbundenen Metalle in der

Schmelzbarkeit sehr verschieden sind, so lässt sich durch eine allmälig verstärkte Hitze das schmelzbarere in Fluss bringen, und von dem strengflüssigeren, das nur noch wenig davon zurückhält, dem grössten Theil nach trennen; so das Blei vom Kupfer. Sind es drei Metalle, so nimmt das leichtflüssigste dasjenige Metall auf, zu welchem es die grössere Verwandtschaft hat; so erhält man durch mässiges Erhitzen einer aus viel Blei, Kupfer und wenig Silber bestehenden Masse, silberhaltiges Blei, während das wenig bleihaltende Kupfer zurückbleibt. — Diese auf der verschiedenen Schmelzbarkeit beruhende Trennungsmethode nennt man *Saigern*; man begreift wohl, dass keines der Metalle auf diese Weise rein erhalten werden kann.

3) Auf die verschieden grosse Verwandtschaft der Metalle zu dem Sauerstoff. — So wird das Silber und auch das Gold vom Blei getrennt, indem man die Verbindung auf dem Treibheerd *) erhitzt, und Luft auf die Oberfläche der geschmolzenen Legirung hinleitet, wobei das Blei sich oxydirt (nebst andern etwa beigemengten unedlen Metallen), das Silber aber metallisch bleibt (*Abtreiben*). Die Operation des Abtreibens wird auch sehr häufig im Kleinen ausgeführt, um den Gehalt an reinem Silber in dem zu Münzen und Hausgeräthen verarbeiteten Silber zu bestimmen. Selbst das Zinn und Kupfer lassen sich zum Theil auf diese Weise trennen, indem das Zinn leichtflüssiger ist und sich leichter oxydirt als das Kupfer, und das Kupferoxyd durch Glühen mit metallischem Zinn reducirt wird. So hat man in der französischen Revolution aus Klockenmetall das Kupfer geschieden. — So wird auch das dem Kupfer beigemengte leichter oxydirbare Eisen entfernt.

4) Auf die verschiedene Verwandtschaft der Metalle zum Schwefel. — So lässt sich Gold, welches unter den gewöhnlichen Umständen nicht mit Schwefel verbunden werden kann, von dem Silber und andern Metallen durch Erhitzen mit Schwefelantimon trennen; es bildet sich eine obere Schicht von

*) Der Treibheerd ist ein grosser, platter, aus ausgelaugter Holzasche gemachter Ofen, von der Form einer sehr grossen flachen Schüssel.

Schwefelsilber und eine untere von Goldantimon, aus der sich das Antimon durch Oxydation, entweder wie bei n°. 3., oder durch Schmelzen mit Salpeter entfernen lässt.

5) Auf die Auflöslichkeit des einen Metalls in einer Flüssigkeit, in welcher sich das andere entweder nicht auflöst, oder aus welcher es in einer unauflöslichen Verbindung entweder sogleich, oder nach Zusatz eines andern Körpers ausgeschieden wird. — So wird Silber von Gold durch reine Salpetersäure getrennt, welche blos das Silber oxydirt und auflöst *). Dagegen wird durch Königswasser das Gold aufgelöst, während das Silber als unauflösliches Chlorsilber sich ausscheidet. So wird Platin in Königswasser aufgelöst, durch Zusatz von Salmiak scheidet es sich aber als eine sehr schwerauflösliche Verbindung von Platinoxyd, Salzsäure und Ammoniak aus, die durch Glühen reines Platin liefert, und wird auf diese Weise von andern Metallen getrennt. — Diese Methode, welche die Anwendung von Säuren erfordert, ist jedoch kostspielig und kann daher nur bei Metallen von einem sehr hohen Werth mehr im Grossen angewendet werden.

Von den im Grossen ausgeführten Methoden werden, wie schon bemerkt wurde, einige auch im Kleinen angewendet, namentlich in der Docimasie (Probierkunst), deren Aufgabe es ist, theils den Metallgehalt eines Erzes, theils in einem Metallgemisch die Menge des edlen Metalles (Silber, Gold) im Kleinen zu bestimmen. Wenn es sich aber davon handelt, die Menge eines jeden Metalls mit Genauigkeit zu bestimmen, so wendet man die Säuren als das allgemeinste Auflösungsmittel der Metalle an, um diese Körper in den aufgelösten Zustand zu versetzen, und aus dieser Auflösung durch verschiedene Mittel, welche auf die ver-

*) Merkwürdig ist es, dass diese Trennung nur dann gut gelingt, wenn die Menge des Goldes ungefähr ¼ von der des Silbers beträgt; daher wird diese Operation *Scheidung durch die Quart* genannt.

schiedenen Metalle verschieden einwirken, niederzuschlagen, und von einander zu trennen. — Es kann schon dadurch eine Trennung von Metallen bewirkt werden, dass eine Säure das eine Metall auflöst und das andere nicht: so wird Silber von Gold durch reine Salpetersäure, welche nur das Silber oxydirt und auflöst, getrennt; so lässt sich Antimon und Zinn, Wissmuth und Zinn durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure trennen; das Zinn löst sich auf (indem es durch Wasserzersetzung sich oxydirt und Wasserstoffgas entwickelt wird), während Antimon und Wissmuth zurückbleiben. In einigen Fällen wird durch die Einwirkung einer Säure das eine Metall in ein in dieser Säure unauflösliches Oxyd verwandelt, und so eine Trennung bewirkt. So wird das Antimon und Zinn durch Einwirkung der Salpetersäure in antimonige Säure und Zinnoxyd verwandelt, welche in Salpetersäure unauflöslich sind, während andere Metalle, wie z. B. Blei, Wissmuth, Kupfer u. s. f. durch Salpetersäure oxydirt werden, und mit dieser Säure im Wasser auflösliche Salze bilden. — Die in den Säuren aufgelösten Metalloxyde werden vorzüglich durch folgende Mittel von einander getrennt:

a) Durch *Schwefelwasserstoffgas.* Viele Metalle lassen sich aus ihren Auflösungen in Säuren durch Schwefelwasserstoffgas, welches in die Auflösung geleitet wird und mit dem Metalloxyd ein unauflösliches Schwefelmetall und Wasser bildet, von andern Metalloxyden trennen; namentlich werden alle Alkalien, alle Erden, und sehr viele eigentliche Metalloxyde durch dieses Gas nicht niedergeschlagen. Viele schwere Metalloxyde werden aber zwar nicht durch freies Schwefelwasserstoffgas, dagegen durch schwefelwasserstoffsaure Alkalien gefällt, welche eine sehr allgemein anwendbare Methode an die Hand geben, die Alkalien, so wie die Bittererde, welche dadurch nicht gefällt werden, von den übrigen Metalloxyden zu trennen. Die übrigen Erden werden durch hydrothionsaure Alkalien zwar nicht als Schwefelmetalle, wie die meisten eigentlichen Metalloxyde, aber als Metalloxydhydrate niedergeschlagen.

b) Durch *Alkalien.* Das Ammoniak schlägt kein Alkali nieder; alle Erden, mit Ausnahme der Bittererde, werden durch dasselbe gänzlich ausgefällt. Die Bittererde wird aus ganz neutralen Auflösungen nur theilweise, aus sehr sauren gar nicht durch Ammoniak niedergeschlagen, weil sich ein im Was-

ser auflösliches, durch Ammoniak nicht zersetzbares Doppelsalz bildet. Gerade dadurch erhält man nun aber ein vortreffliches Mittel, die Bittererde von andern Erden zu trennen, weil man durch einen gehörigen Säureüberschuss bewirken kann, dass sie durch Ammoniak gar nicht gefällt wird, während z. B. die Alaunerde mit Ammoniak und Schwefelsäure zwar ebenfalls ein Doppelsalz bildet, aus welchem aber durch überschüssiges Ammoniak die Alaunerde niedergeschlagen wird. Die meisten schweren Metalloxyde werden durch Ammoniak aus ihren Auflösungen in Säuren niedergeschlagen; einige, wie das Manganoxydul, Kobaltoxyd, verhalten sich wie die Bittererde, indem sie mit dem Ammoniak und der Säure Doppelsalze bilden, die durch überschüssiges Ammoniak nicht zersetzt werden; andere, wie das Kupferoxyd, Zinkoxyd, lösen sich in einem Ueberschuss von Ammoniak wieder auf; das Nickeloxyd wird aus seinen Auflösungen, auch wenn sie vollkommen neutral sind, gar nicht niedergeschlagen. Man bedient sich daher des Ammoniaks zur Trennung von Metalloxyden, namentlich um Manganoxydul, Kobalt-, Zink-, Kupfer-Nickel-Oxyd von andern Metalloxyden zu trennen. — Auf gleiche Weise wendet man die fixen Alkalien, namentlich das kaustische Kali, bisweilen an: fast alle im Wasser unauflösliche (basische) Metalloxyde werden unter allen Umständen durch kaustisches Kali niedergeschlagen; einige, wie Alaunerde, Beryllerde, Zinkoxyd lösen sich aber in einem Ueberschuss des Alkalis wieder auf, und lassen sich dadurch von andern trennen. — Wie die kaustischen Alkalien, so werden auch die kohlensauren, namentlich das kohlensaure Ammoniak und Kali angewendet, nicht blos, um Metalloxyde aus ihren Auflösungen niederzuschlagen, sondern auch, um mehrere von einander zu trennen: namentlich wird zu diesem letzteren Zweck häufig das kohlensaure Ammoniak angewendet, z. B. um die Beryllerde aufzulösen und von der Alaunerde zu trennen, um das Nickel-, Kobalt-, Uran-Oxyd aufzulösen, und vom Eisenoxyd zu trennen.

c) Durch *Säuren.* Säuren, welche mit gewissen Metalloxyden unauflösliche Verbindungen bilden, lassen sich zur Trennung derselben von andern anwenden: so die Schwefelsäure zur Ausscheidung des Bleioxyds, des Baryts; die Oxalsäure, um Nickel-, Kobalt-, Cerium-Oxyd, Zirconerde, mit welchen sie un-

auflösliche Salze bildet, vom Eisen zu trennen. In allen diesen Fällen hat ein Ueberschuss von Säure wenig oder nichts zu bedeuten, weil die Verbindung auch in der Säure unauflöslich ist. Ist aber die Verbindung nur im Wasser unauflöslich, aber auflöslich in Säuren, so muss die zum Niederschlagen gebrauchte Säure mit einem Alkali gesättigt und jeder Säureüberschuss vermieden werden; so wird das Eisenoxyd aus seinen neutralen Auflösungen durch bernsteinsaure und benzoësaure Alkalien, Kalk durch oxalsaures Alkali, die meisten Salzbasen durch kohlensaure Alkalien niedergeschlagen. Diese letzteren, welche so allgemein angewendet werden, um die Metalloxyde aus ihren Auflösungen in fester Form zu gewinnen, dienen auch dazu, diejenigen Alkalien, welche mit Kohlensäure im Wasser unauflösliche Verbindungen bilden, wie Kalk, Baryt, von denen zu trennen, welche mit dieser Säure auflösliche Salze bilden, wie Kali, Natron. — Die Salzsäure lässt sich nur zur Ausscheidung des Silbers anwenden: es bildet sich das in Wasser und wässrigen Säuren ganz unauflösliche Chlorsilber. Für diesen Zweck ist aber die Salzsäure oder ein salzsaures Alkali das vorzüglichste Mittel, gerade weil fast alle übrige Chlormetalle im Wasser auflöslich sind. Bei dem Schwefelwasserstoff findet eine viel ausgedehntere Anwendung statt, weil so viele Schwefelmetalle in Wasser und in verdünnten Säuren unauflöslich sind.

d) Durch *andere Metalle, welche zu dem Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft haben.* Von dieser Methode war schon oben (S. 306.) die Rede.

Von dem Vorkommen der Metalle in der Natur, und den Arten ihrer Gewinnung im Allgemeinen.

Wenn von dem Vorkommen der Metalle die Rede ist, so hat man dabei nur die sogenannten schweren Metalle im Auge, d. h. solche, welche durch die gewöhnlichen Mittel, z. B. blosses Ausschmelzen oder Glühen ihrer Oxyde mit Kohle, leicht gewonnen werden können, und welche zu den verschiedenen Zwecken des gemeinen Lebens benützt werden; denn die ganze feste Masse der Erde, so weit sie uns

bekannt ist, enthält, wenn man auch das Silicium nicht zu den Metallen zählt, mehrere leichte Metalle in grosser Menge, namentlich Aluminium, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium u. s. f. — Was nun die schweren Metalle, von denen hier die Rede ist, betrifft, so kommen gerade diejenigen, welche am allgemeinsten anwendbar sind, wie Eisen, Kupfer, Zinn, Silber u. s. f., meistens auch in sehr beträchtlichen Niederlagen in der Natur vor. Entweder bilden sie für sich selbst mächtige Massen in Felsarten von einer verschiedenen Beschaffenheit, oder sie finden sich in Nestern oder Nieren in grosser Menge in den nicht-metallischen, besondern Lagerstätten zusammengehäuft, oder sie kommen in Gängen vor, d. h. in abgeplatteten Mineralmassen, welche mit den Gebirgsschichten, in welchen sie erscheinen, nicht parallel laufen, sondern dieselben in einer mehr oder weniger senkrechten Richtung durchschneiden, und von der Masse des Gebirgsgesteins, welches sie durchsetzen, gewöhnlich gänzlich verschieden sind. Die Metalle bilden zwar nicht immer den vorherrschenden Theil der Gangmasse, aber doch denjenigen, welcher das meiste Interesse hat. — Die metallischen Lagerstätten finden sich in Gebirgsarten von verschiedenem Alter; meistens verschwinden sie aber plötzlich in den ältesten Flötzgebirgen, nachdem sie in den verschiedenen Urgebirgsformationen in grosser Menge vorgekommen waren; die Eisenerze allein kommen auch in den Flötzformationen vor bis hin zu der, welche der Kreideformation vorangeht; dann verschwinden auch sie, und dieses Metall tritt in den noch neuern Formationen nur noch als färbende Substanz mancher Steinmassen auf. In Europa sind vorzugsweise Urgebirgsarten, namentlich Gneuss und Glimmerschiefer, metallführend, und es fehlt denselben fast keine Art von Erz; die Uebergangsformationen und die ältesten Flötzgebirge stehen ihnen in Absicht auf Reichthum und Mannigfaltigkeit der Erze weit nach. Anders verhält es sich in Südamerika: dort ist

der Gneuss wenig metallführend, sondern die Uebergangsgebirge, der Schiefer, der Sienitporphyr, der Kalkstein, welche die Uebergangszeit beschliessen und die Flötzzeit beginnen, schliessen den grössten Theil der metallischen Reichthümer jener Gegenden ein. — Nur wenige Species von den verschiedenen Erzen, welche die nutzbaren Metalle enthalten, kommen in der Natur in grosser Menge vor, die meisten sind mineralogische Seltenheiten; es sind vorzüglich Schwefelmetalle, Oxyde, kohlensaure Metalloxyde und zum Theil auch reine Metalle. Diese Materien bilden bisweilen für sich sehr mächtige Stöcke oder die Hauptmasse derselben, wie z. B. der Magneteisenstein (Eisenoxydul), gewöhnlich aber finden sie sich in Quarz, Feldspath, Hornblende u. s. f., welche die Hauptmasse der Lagerstätten ausmachen; immer ist dieses letztere bei den Gängen der Fall. Entweder enthalten die Lagerstätten nur eine Erzspecies, oder mehrere, die man dann zu gleicher Zeit zu gewinnen gewissermassen gezwungen ist. — Was diese Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen betrifft, so kann darüber hier nur einiges Allgemeine gesagt werden. Vor allem kommt es darauf an, die Erze durch mechanische Mittel, soweit dieses ohne zu grossen Verlust geschehen kann, reiner zu erhalten. Zuerst werden, schon in der Grube, die steinigen Massen getrennt; dann werden die Erze einer Scheidung unterworfen, indem man sie in kleinere Stücke zerschlägt, um die reineren Stücke von denen zu trennen, welche mit vieler Gangmasse gemengt sind. Diese letzteren kommen in das Pochwerk, wo sie mit Wasser gepocht und in einen feinen Schlamm verwandelt werden, den man hierauf dem Waschen unterwirft. Die erdigen, leichteren Theile werden durch das Wasser weggeführt, während die schwereren, metallischen auf dem Grunde der ersten Gräben zurückbleiben. Ist das specifische Gewicht der Erze nicht bedeutend von dem der Gangart verschieden, oder sind die Erze sehr arm,

so trennt man sie durch Schmelzen, indem man sie in Schwefelmetalle verwandelt, von der Bergart, wobei man zugleich leicht schmelzbare Steinarten, um das Verschlacken der Bergart zu befördern, zusetzt; das Schwefelmetall findet sich dann unter der gebildeten Schlacke, auf dem Boden des Ofens. — So könnte z. B. der Kupfergehalt bei Erzen, welche oft weniger als 2 Proc. enthalten, verloren gehen, indem alles in das grosse Uebermaass der Schlacke übergienge; brechen aber zugleich auch schwefelhaltige Kupfererze, oder hat man Gelegenheit, Schwefelkies (Schwefeleisen mit Ueberschuss des Schwefels) zuzusetzen, so trennt sich das Kupfer dadurch, dass es sich mit Schwefel zu Rohstein verbindet, von der Bergart, und wird concentrirt. — Die Erze, aus welchen die Metalle ausgebracht werden, enthalten diese entweder in regulinischem Zustand, oder mit Sauerstoff, oder mit Schwefel, auch wohl mit Arsenik verbunden, wobei noch der Umstand in Betracht kommt, dass die Metalloxyde mit Erden chemisch verbunden seyn können. Kommen die Metalle *metallisch* (gediegen) in den Erzen vor, wie es immer bei dem Gold, häufig bei dem Silber der Fall ist, so würde ein blosses Ausschmelzen erfordert, wenn nicht bei weitem in den meisten Fällen, wegen des grossen Ueberschusses der beigemengten Bergart, das Metall zuerst durch Zusatz eines andern leicht schmelzbaren Metalls (Blei, Quecksilber) angesammelt, und dann erst aus der so erhaltenen Legirung getrennt werden müsste; überdiess sind diese in gediegenem Zustand vorkommenden Metalle selten rein, und können daher auch aus diesem Grunde nur durch verwickeltere Methoden gewonnen werden. Kommen die Metalle in Verbindung mit *Schwefel* oder *Arsenik* vor, so werden sie zuerst, wenn es nicht edle Metalle sind, in Oxyde verwandelt, und dann aus diesen, durch Glühen mit Kohle, das Metall dargestellt. Dieses wird durch die eigentliche *Röstung* bewirkt, indem das Schwefel- oder Arsenik-Metall beim Zutritt der Luft erhitzt wird, wobei der Schwefel und

Arsenik als schweflige und arsenige Säure sich grösstentheils verflüchtigen, und das Metall als Oxyd zurückbleibt. Man muss dabei die Vorsicht gebrauchen, die Hitze nur allmälig einwirken zu lassen, damit das Erz nicht schmilzt, wodurch das Rösten ganz unvollkommen würde. — Die Röstung geschieht entweder in freien Haufen (Rostplätzen) mit oder ohne Dach, oder auf besondern Plätzen, die wenigstens von 3 Seiten mit einer Mauer umgeben sind (Roststadeln), ebenfalls mit oder ohne Dach; oder endlich in besondern Oefen (Brennöfen, Rostöfen). Selten ist bei der ersten und 2ten Art zu rösten — in Haufen oder Stadeln — ein einmaliges Rösten hinreichend; gewöhnlich muss die Operation mehreremale wiederholt werden. Am vollständigsten wird das Rösten in den Flammenrostöfen bewerkstelligt, in welchen das Brennmaterial von dem Erz getrennt ist, und nur die Flamme mit der atmosphärischen Luft über das Erz hinstreicht. Soll aber diese Methode anwendbar seyn, so muss das Erz in einer feinen mechanischen Zertheilung sich befinden, und man zieht daher mit Recht in vielen Fällen das Rösten in Haufen oder Stadeln vor, wenn gleich dieses letztere mehr Brennmaterial und Zeit erfordert. In allen Fällen aber, wo eine vollkommene Röstung durchaus nothwendig ist, und wo ohnediess das Erz in den Zustand einer feinen mechanischen Zertheilung gebracht werden muss, wird das Rösten in Flammenöfen vorgenommen. — Mit Ausnahme des ziemlich seltenen Falles, in welchem die Metalle im regulinischen Zustand in den Erzen sich befinden, reduciren sich mithin die meisten übrigen Darstellungsarten der Metalle aus ihren Erzen darauf: ihre Oxyde mit Kohle zu glühen, insofern die Schwefelmetalle in der Regel zuvor durch Rösten in Metalloxyde verwandelt werden, und aus diesen, sowie aus den mit Erden chemisch verbundenen Metalloxyden, das Metall durch Glühen mit Kohle gewonnen wird; denn in diesem letzteren Fall wird nur das eigentliche Metalloxyd, nicht die Erden reducirt, welche vielmehr bei der für die Reduction der Metalloxyde erforderlichen Temperatur weit mehr Neigung besitzen, sich zu verschlacken, d. h. eine glasartige Masse zu

bilden, welche mit dem Metall keine Verbindung eingeht. Hierauf gründet sich überhaupt die Möglichkeit aller hüttenmännschen Operationen: denn wenn die Erden zugleich mit den eigentlichen Metalloxyden reducirt würden, so wäre eine Darstellung der reinen Metalle nicht ausführbar. Die Verschlackbarkeit ist aber eine Eigenschaft, welche auch den eigentlichen Metalloxyden zukommt; sie verschlacken sich überhaupt um so leichter, *je niedriger die Temperatur ist, bei welcher sie mit reducirenden Körpern behandelt werden.* — Diese Verschlackbarkeit findet bei den eigentlichen Metalloxyden in einem verschiedenen Grade statt; einige verschlacken sich bei einer Temperatur, bei welcher andere schon reducirt werden; so wird namentlich das in fast allen Erzen in mehr oder weniger grosser Menge vorkommende Eisenoxydul, wegen seiner grossen Neigung, sich mit Kieselerde zu einem leichtflüssigen Glas zu verbinden, verschlackt. — Die Reduction der Metalloxyde durch Kohle würde aber allein nicht zum Ziel führen; die in den Erzen mit erdigen Substanzen gemengten metallischen Theile würden zerstreut in der Masse herumliegen, wenn man nicht diese in einen flüssigen Zustand versetzte, so dass dieselben Gelegenheit bekommen, mit einander in Berührung zu treten, und zu einem Klumpen zusammenzuschmelzen. Da die Erze selten die erdigen Substanzen in der Mischung enthalten, welche bei einer höheren Temperatur leicht schmilzt, so ist es gewöhnlich nöthig, solche Substanzen — Flüsse — zuzusetzen, welche die Schmelzbarkeit vermehren und mit den nicht-metallischen Massen zu einem undurchsichtigen, leichtflüssigen Glas — der *Schlacke* — zusammenschmelzen. Dabei ist immer eine solche Vorrichtung an den Oefen angebracht, dass man Schlacke und Metall, beide für sich, in dem Maasse, als sie sich ansammeln, auslassen kann. Die richtige Wahl der Flüsse ist für das Ausbringen der Metalle aus den Erzen von der grössten Wichtigkeit. Die Erfahrung zeigt, dass jede Erde für sich, und meistens auch je zwei Erden mit einander, sich

nicht verschlacken, sondern nur hart brennen, dass dagegen Verbindungen mehrerer Erden *) weit mehr zum Verschlacken geneigt sind; auch der Flussspath ist ein sehr wirksames Verschlackungsmittel. Aber auch die schweren Metalloxyde selbst befördern in hohem Grade die Verschlackung, und aus diesem Grunde kann, wenn das Verhältniss der Erden nicht richtig getroffen ist, ein grosser Verlust an Metall herbeigeführt werden. Ist nemlich das Verhältniss der Erden von der Art, dass eine strengflüssige Schlacke entsteht, so muss die Flüssigkeit derselben auf Kosten des zu reducirenden Metalloxydes bewirkt werden. Muss dann noch überdiess der Process bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur vorgenommen werden, so ist der Verlust um so grösser, weil viel mehr Metalloxyd zum Flüssigmachen der schwer schmelzbaren Schlacke erfordert wird. Es ist daher im Allgemeinen Regel, bei der Reduction der Erze eine möglichst grosse Hitze anzuwenden, damit nicht bei einer zu niedrigen Temperatur zu viel Metalloxyd in die Schlacke übergehe und der Reduction entgehe. Auf der andern Seite kann aber auch eine zu grosse Leichtflüssigkeit der Schlacken nachtheilig wirken, insofern dann die Masse in Fluss kommt, noch ehe die zur Reduction des Metalloxyds erforderliche Temperatur hervorgebracht ist; in diesem Fall befindet sich Alles in einem verschlackten Zustand, und die Reduction des verschlackten Metalloxyds erfolgt, wie die Erfahrung allgemein zeigt, weit schwieriger und erst bei einer viel höheren Temperatur, als wenn das Metalloxyd in einem nicht verschlackten Zustand sich befindet.

Die Einrichtung der bei dem Ausschmelzen der Erze zu gebrauchenden Oefen richtet sich nach der Beschaffenheit der

*) Zu den Erden zählt man hier, ausser den eigentlichen Erden, vorzüglich Kieselerde und Kalk.

der Erze und der auszubringenden Metalle. In einigen Fällen muss das Erz, oder kann doch ohne Nachtheil von dem verbrennenden Brennmaterial — welches in diesem Fall immer die aus dem rohen Brennmaterial erzeugte Kohle ist — unmittelbar umgeben werden: *Schachtöfen*; in andern Fällen soll das Erz mit dem Brennmaterial nicht in unmittelbare Berührung kommen, sondern nur der Flamme desselben ausgesetzt werden: *Flammöfen*; in noch andern Fällen endlich darf das Erz weder unmittelbar mit dem Brennmaterial in Berührung kommen, noch der Flamme desselben unmittelbar ausgesetzt werden, sondern es muss in besondere Gefässe gebracht und so der unmittelbaren Einwirkung der Brennmaterialien selbst, und der Flamme, welche sie geben, entzogen werden: *Gefässöfen*.

Die Schachtöfen bestehen aus einem durch Mauerwerk gebildeten, hohlen, bald cylindrischen, bald kegelförmigen, pyramidalischen oder prismatischen Raum, dem *Schacht*, dessen Höhe, Weite u. s. f. nach Umständen verschieden sind. In den Schachtöfen wird immer das Erz mit dem Brennmaterial geschichtet, und durch das nach und nach erfolgende Niedergehen der Schichten stärker erhitzt, so dass die Masse in der Regel geschmolzen wird: daher werden die Schachtöfen — ehmals die fast allein gebräuchliche Art von Oefen — auch *Schmelzöfen* genannt. — Jeder Schachtofen hat wenigstens 3 Oeffnungen: eine, die oberste Mündung des Schachtes — *Gicht* —, durch welche die Schichten von Brennmaterial und Erz in den Schacht gebracht werden; eine zweite, durch welche die atmosphärische Luft, welche mittelst künstlicher Vorrichtungen aufgefangen ist, in den Ofen geleitet wird, *Formöffnung*; und eine dritte, durch welche die geschmolzene Masse aus dem Ofen abgelassen werden kann, — *Stich*. Die Schachtöfen, deren Schächte über 14 bis 50 Fuss hoch sind, heissen *Hochöfen*; sind die Schächte nicht über 12 bis 14 Fuss hoch, so werden sie *Halbhoheöfen*, und wenn sie nicht über 5 Fuss hoch sind, *Krummöfen* genannt. *Stücköfen*, *Blauöfen*,

Cupoloöfen sind gleichfalls Benennungen für Schachtöfen, welche bei dem Ausschmelzen des Eisens vorkommen.

Die zweite Art von Oefen, die *Flammöfen*, müssen zwei von einander abgesonderte Räume erhalten, einen, in welchem das Brennmaterial verbrennt, — *Feuerraum* —, und einen zweiten, in welchem sich das der Flamme des Brennmaterials auszusetzende Erz befindet, — *Schmelz-* oder *Glüh-Raum, Heerd.* Diese Oefen unterscheiden sich von den Schachtöfen auch wesentlich dadurch, dass die Luft dem Brennmaterial nicht durch künstliches Gebläse, sondern durch einen natürlichen Luftstrom zugeführt wird; daher muss das Brennmaterial auf einem *Rost* liegen. Eine weitere Verschiedenheit ist die, dass, da das Brennmaterial mit Flamme brennen muss, dasselbe nicht, wie bei den Schachtöfen, in verkohltem, sondern nur in rohem Zustand angewendet werden kann. — Ein solcher Flammofen muss, ausser der mit den Roststäben während des Betriebes bedeckten Rostöffnung 3 Oeffnungen haben: eine, — das *Schürloch* — um das Brennmaterial auf den Rost zu bringen; eine zweite, — die *Einsatzöffnung* — theils um das Erz in den Heerd einzutragen, theils um dasselbe nach der Operation wieder aus dem Ofen zu nehmen; diese wird während der Arbeit mit einem Schieber theilweise oder ganz verschlossen; eine dritte — der *Fuchs* — soll den Flammenstrom, nachdem er zur Erhitzung des Heerdes gedient hat, aus demselben wieder abführen. Diese steht gewöhnlich mit hohen Schornsteinen, um den Luftzug zu verstärken, in Verbindung. Bisweilen fehlt der Fuchs, und seine Stelle wird durch die Einsatzöffnung versehen, welche sich dann gewöhnlich dem Roste gegenüber befindet: dieses ist namentlich dann der Fall, wenn ein starker Flammenstrom vermieden werden soll.

Die Gefässe, in welchen die in der dritten Art von Oefen zu erhitzenden Substanzen sich befinden, sind *Tiegel, Muffeln, Retorten, Röhren.* Sie werden entweder von der glühenden Kohle umgeben, oder der Flamme des Brennmaterials ausgesetzt. Im erstern Fall sind solche Oefen den Schachtöfen ähnlich, nur haben sie einen Rost, auf wel-

chem die Gefässe mit ihren Untersätzen stehen, auch wird die Erhitzung durch den natürlichen Luftstrom bewirkt; nur bisweilen verstärkt man den Luftzug dadurch, dass man unter dem Rost ein Gebläse wirken lässt. Im zweiten Fall sind die Gefässöfen wie die Flammöfen construirt, wobei die Gefässe entweder auf den festen Heerd gestellt werden, oder aber der Heerd gänzlich fehlt, und die Gefässe unmittelbar über dem Feuerraum liegen. Diese letztere Einrichtung ist da, wo sie angeht, der erstern vorzuziehen, weil mit viel weniger Brennmaterial die gleiche Wirkung hervorgebracht wird.

Welche Art von Oefen in jedem einzelnen Fall am vortheilhaftesten angewendet werden könne, dieses hängt theils von der Natur der Erze, theils von ökonomischen Verhältnissen ab. Es ist klar, dass die Gefässöfen die vollkommensten sind, insofern in den Gefässen das Erz gegen alle etwaige nachtheilige Einwirkungen der Kohle und der Luft geschützt ist: aber ökonomische Rücksichten erheischen gewöhnlich eine wohlfeilere Ausbringungsmethode auf Unkosten des reineren und vollkommeneren Ausbringens.

Bei allen diesen im Grossen ausgeführten — den eigentlichen hüttenmännischen — Operationen ist ein vollkommen reines Ausbringen des Metalls aus ökonomischen Rücksichten nie möglich, und man muss oft reiche Abgänge zurücklassen, weil die Kosten der reinen Abscheidung mehr betragen würden, als der Werth des ausgebrachten Metalls. Es ist aber sehr wichtig, genau zu wissen, wie viel verloren geht, und ein gar zu bedeutender Verlust zeigt immer ein fehlerhaftes Verfahren an, welches abgeändert werden muss. Man untersucht daher bei Proben im Kleinen, um eine Controlle für die Operationen im Grossen zu erhalten, mit möglichster Genauigkeit den Metallgehalt der Erze. Die *Probierkunst* gestattet daher die Anwendung kostbarerer Mittel, wenn nur ihr Zweck — möglichst vollkommene Aus-

scheidung des Metalls aus dem Erze — erreicht wird. Der Metallgehalt kann entweder auf *nassem*, oder auf *trockenem* Wege ausgemittelt werden; die Untersuchung auf trockenem Wege aber, wenn sie gleich weniger genau ist, als die auf nassem, ist die am meisten gebräuchliche. Man ahmt dabei die Operationen nach, welche im Grossen mit dem Erze vorgenommen werden, nur werden immer Gefässöfen angewendet. Bei diesem Probenehmen muss vor Allem darauf gesehen werden, dass man das richtige Mittel erhalte, und nicht aus dem oft sehr verschiedenartigen Haufwerk zu arme oder zu reiche Proben nehme. Man nimmt daher Proben von mehreren Stellen desselben Haufens und mengt sie sehr genau. Die Masse wird nun zerstossen, gewogen und geschlämmt; die zurückbleibenden schweren metallischen Theile getrocknet, wieder gewogen, und auf diese Weise die Menge des weggeschlämmten Gesteins bestimmt. Nun wird das Erz in dem Probierofen (Capellenofen, Muffelofen) geröstet, so lange als noch sein Gewicht abnimmt, hierauf wieder gewogen, und so der Röstungsverlust bestimmt. — Die Muffel ist ein irdenes, halbcylindrisches, oben, hinten und unten geschlossenes, nach vornen zu offenes Gefäss; der platte Boden der Muffel ruht auf 2 eisernen Stäben, die durch den Muffelofen (einen aus Eisenblech gefertigten 4eckigen Windofen) durchgesteckt sind. Der vorderen Oeffnung der Muffel entspricht eine ähnliche in der vordern Seitenwand des Ofens angebrachte Oeffnung; auch hat die Muffel unten, an beiden Seitenwänden und an der hintern Wand, kleine Oeffnungen, um der Luft einen Durchgang zu verschaffen. Auf diese Weise lassen sich in der Muffel Körper beim Zutritt der Luft erhitzen, ohne mit dem Brennmaterial in Berührung zu kommen. — Das geröstete Erz wird nun mit Kohlenpulver und einem Fluss gemengt, in einen Tiegel oder eine Tute gegeben und reducirt. Hiebei bedient man sich gewöhnlich des natürlichen Luftzugs eines Windofens (bisweilen eines gut ziehenden Muffelofens selbst), oder man wendet ein Gebläse an. Als

Fluss gebraucht man in der Regel den schwarzen Fluss, der durch Verpuffen von 2 bis 3 Th. Weinstein mit 1 Th. Salpeter entsteht, und ein Gemeng von kohlensaurem Kali und Kohle ist, das durch seinen Kohlegehalt zugleich als Reductionsmittel wirkt; sehr häufig wird, um die Schmelzbarkeit zu vermehren, Kochsalz zugesetzt. — Die Reduction wird nicht blos durch die Kohle des schwarzen Flusses, sondern hauptsächlich durch die bei der hohen Temperatur gebildeten Kaliumdämpfe bewirkt, welche mit dem Metalloxyd in viel innigere Berührung kommen müssen, als es bei der unschmelzbaren Kohle der Fall seyn kann. — Das Metallkorn wird hierauf gereinigt und auf einer äusserst empfindlichen Wage gewogen. Immer müssen wenigstens 2 Proben gemacht werden, und wenn diese nicht übereinstimmen, muss man den Versuch wiederholen.

In Beziehung auf das Vorkommen der Metalle in der Natur verdient noch ein Umstand ausgehoben zu werden. Mehrere Metalle, und zwar gerade solche, die in chemischer Beziehung sehr viele Analogie zeigen, kommen in der Natur häufig — in gediegenem, oxydirtem, oder geschwefeltem Zustand — in Gesellschaft mit einander vor: so die Yttererde und das Ceriumoxyd; das Nickel und Kobalt; Tantal, Zinn und Wolfram, u. a. Die Analogien sind oft wirklich so gross, dass eine vollkommene chemische Trennung derselben äusserst schwierig ist, wie namentlich bei Yttererde und Ceriumoxyd, und bei Nickel und Kobalt. Dieser Umstand ist wohl geeignet, der Vermuthung Raum zu geben, dass vielleicht wenigstens einige Metalle, die wir gegenwärtig als einfache Körper betrachten, zusammengesetzt, und aus einem, vielleicht mehreren gemeinschaftlichen, Element, durch Verbindungen desselben mit andern Stoffen, hervorgegangen seyn dürften. Man hat auch noch von einer andern Seite her die Einfachheit vieler Körper und namentlich der Metalle ver-

dächtig gemacht. Mehrere Naturforscher — unter den Neueren vorzüglich Schrader und Braconnot — haben nemlich gefunden, dass wenn man Samen von Pflanzen, z. B. Senf, Kresse, in verschiedene Pulver, wie Bleiglätte, Bleischrot, Schwefelblumen, reinen Sand oder reine Kieselerde säet, und mit destillirtem Wasser begiesst, die darinn aufgewachsenen Pflanzen beim Einäschern dieselben alkalischen, erdigen und salzigen Bestandtheile, namentlich kohlensauren und phosphorsauren Kalk, kohlensaure Bittererde, schwefelsaures und kohlensaures Kali, Kieselerde, Thonerde liefern, wie die auf freiem Felde gewachsenen Pflanzen, und zwar in einer viel grösseren Menge, als das Gewicht der Samen selbst betrug. Man hat hieraus den Schluss gezogen, dass diese Substanzen durch die Lebenskraft der Pflanzen unter Vermittlung des Lichts aus dem Wasser und der Luft *gebildet* werden. Dieser Schluss, der unsere gegenwärtige chemische Ansichten umstossen, auf der andern Seite aber dadurch, dass aus sehr wenigen Grundstoffen alle Heterogenität der Materie würde abgeleitet werden können, eine grosse Vereinfachung der Wissenschaft herbeiführen würde, ist jedoch durchaus nicht gehörig begründet. Man hat übersehen, dass in der Luft eine Menge Materie in Form von Staub verbreitet ist, den man von den keimenden Pflanzen nicht abgehalten hat, und der die durch den Wind fortgeführten allgemein auf der Oberfläche der Erde verbreiteten Substanzen, also gerade diejenigen enthält, welche in der Asche gefunden werden. Nur das Vorkommen der Phosphorsäure in der Asche lässt sich für jetzt noch nicht genügend erklären, da nach unserer gegenwärtigen Erfahrung der Phosphor in dem Mineralreich sehr wenig verbreitet ist. Wenn man jedoch bedenkt, wie schwierig es ist, kleine Quantitäten dieser Säure in den Mineralien aufzufinden, und wie selbst grosse Mengen derselben ausgezeichneten Analytikern oft entgangen sind, so lässt sich wohl hoffen, dass auch

dieses Räthsel, durch Auffindung der Phosphorsäure in allgemeiner verbreiteten Gebirgsarten, sich einst lösen werde.

Was die *Klassification* der Metalle betrifft, so legte man theils gewisse physische, theils chemische Charaktere als Klassificationsprincip zu Grunde. Man theilte die Metalle in spröde und hämmerbare Metalle ein: diese Eintheilung hat jedoch durchaus keinen wissenschaftlichen Werth, insofern in chemischer Beziehung einander oft sehr ähnliche Metalle getrennt und sehr verschiedene vereinigt werden. Thénard bringt die Metalle, nach ihrer verschieden grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff, in 6 Abtheilungen.

Die *erste* enthält diejenigen Metalle, deren Oxyde durch Glühen mit Kohle oder durch die Einwirkung der voltaschen Säule nicht reducirt werden können; hieher gehören die Metalle, welche in Verbindung mit Sauerstoff die sogenannten Erden bilden: Aluminium, Glycium, Yttrium, Zirconium, Thorium, Magnesium.

In der *zweiten* Abtheilung befinden sich diejenigen, deren Oxyde durch Glühen mit Kohle oder doch durch Einwirkung der voltaschen Säule unter Mitwirkung des Quecksilbers (welches dadurch, dass es sich mit dem Metall zu einem Amalgam verbindet, die Reduction begünstigt) reducirt werden, welche das Sauerstoffgas auch bei sehr erhöhter Temperatur absorbiren (d. h. mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases eine chemische Verbindung eingehen), und welche namentlich das Wasser bei der *gewöhnlichen* Temperatur zersetzen, indem sie sich mit dem Sauerstoff desselben verbinden und den Wasserstoff frei machen. Hieher gehören diejenigen Metalle, welche in Verbindung mit Sauerstoff die Alkalien bilden: Calcium, Baryum, Strontium, Lithium, Natrium, Kalium.

Die *dritte* Abtheilung begreift diejenigen Metalle, welche das Sauerstoffgas bei der höchsten Temperatur absorbiren, wie die Metalle der beiden ersten Abtheilungen, wel-

che aber das Wasser erst in der Rothglühhitze zersetzen. Hieher gehört das Mangan, Zink, Eisen, Zinn, Cadmium.

In der *vierten* Abtheilung stehen diejenigen Metalle, welche, wie alle vorhergehenden, das Sauerstoffgas bei den höchsten Temperaturen absorbiren können, welche aber das Wasser weder in der Kälte noch in der Hitze zersetzen. In diese Abtheilung gehören folgende Metalle: Arsenik, Molybdän, Chrom, Vanadin, Wolfram, Tantal, Antimon, Titan, Osmium, Uran, Cerium, Kobalt, Wissmuth, Kupfer, Tellur, Nickel, Blei. Diese Abtheilung zerfällt in 2 Unterabtheilungen, je nachdem die Metalle mit Sauerstoff Säuren bilden oder nicht.

Die *fünfte* Abtheilung umfasst diejenigen Metalle, welche nur bei einem bestimmten Grad von Hitze das Sauerstoffgas absorbiren, deren Oxyde mithin bei einer höheren Temperatur für sich reducirt werden, die überdiess das Wasser nicht zersetzen. In diese Abtheilung gehört das Quecksilber, das Palladium, und das Rhodium.

Die *sechste* Abtheilung enthält diejenigen Metalle, welche bei keiner Temperatur das Sauerstoffgas absorbiren oder das Wasser zersetzen, und deren Oxyde unter der Rothglühhitze reducirt werden. In diese Abtheilung gehören folgende Metalle: Silber, Platin, Gold und Iridium.

Diese Klassification hat den Vorzug, dass man durch sie mit einigen der wichtigeren chemischen Verhältnisse der Metalle im Voraus bekannt wird, und dass einige natürliche Gruppen gebildet, namentlich die Metalle zusammengestellt werden, welche mit Sauerstoff die Erden, so wie die, welche mit Sauerstoff die Alkalien bilden. Uebrigens sind diese verschiedenen Abtheilungen nicht scharf von einander geschieden; das Mangan z. B. oxydirt sich an der Luft beinahe so leicht wie die Alkalimetalle und leichter als mehrere Erdmetalle; das Antimon zersetzt das Wasser in der Glühhitze, und würde in dieser Beziehung in die dritte Abthei-

lung gesetzt werden müssen. — Berzelius lässt die beiden ersten Abtheilungen, nemlich die Alkali- und Erd-Metalle in einer Gruppe beisammen stehen, die übrigen Metalle, welche bei ihm die zweite Gruppe von Metallen bilden, theilt er in zwei Unterabtheilungen: 1) elektronegative Metalle, d. h. solche, welche in Verbindung mit Sauerstoff eine grössere Neigung haben, Säuren zu bilden, als Salzbasen darzustellen. Hieher zählt er: Selen, Arsenik, Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Antimon, Tellur, Tantal, Titan, Osmium und Gold; 2) elektropositive Metalle, welche mit dem Sauerstoff vorzugsweise Salzbasen bilden. Diese sind: Platin, Iridium, Rhodium, Palladium, Silber, Quecksilber, Uran, Kupfer, Wissmuth, Zinn, Blei, Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Cerium. — Diese Klassification hat den Vortheil, dass Metalle neben einander gestellt werden, die in einer wichtigen Beziehung eine Analogie mit einander zeigen, mit welcher noch weitere ähnliche chemische Verhältnisse zusammenhängen; auf der andern Seite aber findet zwischen elektropositiven und elektronegativen Metallen keine scharfe Grenze statt, und es kommen, wenn man blos dieses Verhältniss berücksichtigt, Metalle neben einander zu stehen, welche in andern Beziehungen einander höchst unähnlich sind, wie Titan und Gold.

Zum Schluss bringe ich zwei schon oben (S. 39. 90. 96.) erwähnte höchst merkwürdige Eigenschaften nochmals in Erinnerung, welche vorzüglich den Metallen oder deren Oxyden zukommen.

1) Die Eigenschaft der Metalle, die Verbindung gewisser gasförmiger Körper, namentlich des Wasserstoff- und Sauerstoff-Gases zu bewirken.

2) Die Zersetzung, welche das Wasserstoffsuperoxyd in Berührung mit Metallen und Metalloxyden oder Metallsuperoxyden erleidet.

Ich glaube, dass das, was ich bisher über die Metalle angeführt habe, hinreichen dürfte, dem Anfänger eine deutliche Vorstellung von den allgemeineren chemischen Verhältnissen dieser Elemente zu geben, und ihn in den Stand zu setzen, grössere Werke über Chemie zu benützen, um sich mit den chemischen Verhältnissen irgend eines einzelnen Metalls, welches gerade besonderes Interesse für ihn hat, bekannt zu machen. Ich würde die Grenzen einer Einleitung zu weit überschreiten, wollte ich mich auch hier in Einzelnheiten einlassen, zumal da die Metalle, so gross auch ihre Anzahl ist, im Allgemeinen ein weit geringeres Interesse darbieten, als die nicht-metallischen Elemente. Eine Abtheilung der Metalloxyde, nemlich die Alkalien, greift jedoch so tief in das Ganze der Chemie ein, dass ich nicht umhin kann, diese ausnahmsweise etwas specieller zu betrachten. Ich muss zuerst auf Dasjenige verweisen, was ich oben (S. 56-58.) von diesen Salzbasen gesagt habe. Von dem Ammoniak habe ich bei den Verbindungen des Stickstoffs (S. 242.) bereits ausführlich gesprochen; ich werde daher hier nur von den wichtigeren der übrigen Alkalien, namentlich dem Kali, Natron und Kalk so viel anführen, als mir durchaus nothwendig scheint.

Von dem Kali.

Das Kali findet sich, in Verbindung mit Kohlensäure, in der Asche von Pflanzen, die in einem Boden aufgewachsen sind, der nicht mit Kochsalz angeschwängert ist. Lange hatte man sich die Entstehung des Kalis im Pflanzenreich nicht zu erklären gewusst, man hatte es sogar für ein Product des vegetativen Lebensprocesses gehalten, bis Klaproth dieses Metalloxyd zuerst in grosser Menge in einem Mineral, dem Leucit, auffand, worauf man es dann in einer Menge von Steinen entdeckte, von denen ich hier nur zwei sehr verbreitete, den Feldspath und Glimmer erwähne. In die-

sen Steinen ist das Kali als kieselsaures Kali in Verbindung mit andern Erden enthalten; diese Verbindungen sind aber zum Theil so innig, dass eine Darstellung des Kalis aus denselben zu technischen Zwecken bisher für zu umständlich und kostspielig angesehen wurde *). Die Pflanzenwelt bewirkt jedoch das, was dem Chemiker nur mühsam gelingt: Pflanzen, die in einem Boden wachsen, der solche kalihaltige Fossilien enthält, vermögen dieselben zu zersetzen, das Kali tritt in Verbindung mit organischer, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Materie, die gewöhnlich eine wirkliche Säure (Essigsäure, Weinsteinsäure u. s. f.) ist, und bildet in dieser Verbindung einen Bestandtheil der Pflanze. Wird nun eine solche Pflanze verbrannt, so verwandelt sich auch die mit dem Kali verbundene organische Substanz in Kohlensäure und Wasser; ein Theil dieser Kohlensäure bleibt mit dem Kali verbunden in der Asche zurück, welche ausserdem noch andere, durch das Feuer nicht verflüchtigbare, Materien enthält. In Binnenländern, wo wegen Entfernung von Flüssen und des Meeres, das Zimmerholz zum Theil fast keinen Werth hat, werden grosse Massen von Holz (in andern Gegenden zum Theil

*) Fuchs hat kürzlich gezeigt, wie man aus solchen allgemeiner verbreiteten und in bedeutender Menge vorkommenden kalihaltigen Fossilien, namentlich dem Feldspath und Glimmer, Kali fabrikmässig gewinnen kann. Diese Fossilien, welche hauptsächlich aus kieselsaurem Kali und kieselsaurer Alaunerde bestehen, werden gepulvert, mit gebranntem Kalk gemengt und in einem Calcinirofen gebrannt. Die erhaltene Fritte, welche nun aus kieselsaurem Kalk und kieselsaurer Alaunerde und freiem Kali besteht, wird der feuchten Luft ausgesetzt und dann ausgelaugt: das Kali, welches sich an der Luft in kohlensaures Kali verwandelt, löst sich im Wasser auf. Feldspath soll auf diese Weise ungefähr ¼ seines Gewichts kohlensaures Kali (Pottasche) liefern.

auch andere Vegetabilien, die jedoch kaum in Betracht kommen) zu Asche verbrannt, und aus dieser die sogenannte *Pottasche* dargestellt, indem man die Asche mit Wasser auslaugt, die Lauge in eisernen Pfannen abdampft und das erhaltene bräunliche Salz (rohe Pottasche), welches seine Farbe unvollkommen verkohlter organischer Substanz verdankt, in Reverberiröfen, in welchen die Flamme darüber hinstreicht, ausglüht. Diese calcinirte Pottasche (Perlasche) kommt in den Handel; es ist eine bläulichweisse, scharf alkalisch schmeckende Substanz, die an der Luft feucht und weich wird. — Wir werden bald sehen, dass zur Darstellung des reinen Kaliumoxyds (des Kalis, oder kaustischen Kalis) am besten reines kohlensaures Kali gebraucht wird; die Asche der Pflanzen aber enthält, ausser kohlensaurem Kali, eine Menge anderer Substanzen, namentlich folgende: schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kieselsaures und mangansaures Kali, kohlensauren und phosphorsauren Kalk, Bittererde, Alaunerde, Eisen- und Mangan-Oxyd. Das schwefelsaure, salzsaure, kiesel- und mangan-saure Kali lösen sich im Wasser auf, und eine sorgfältig dargestellte Pottasche ist mithin jedenfalls durch diese Substanzen verunreinigt; die übrigen lösen sich im Wasser nicht auf. Die Darstellung eines reineren kohlensauren Kalis aus der Pottasche gründet sich darauf, dass das kohlensaure Kali im Wasser weit löslicher ist, als die Salze, welche dasselbe verunreinigen, namentlich als schwefelsaures Kali und Chlorkalium. Man laugt daher entweder die Pottasche mit wenig kaltem Wasser aus, welches vorzugsweise das kohlensaure Kali löst und die übrigen Salze zurücklässt, oder man laugt sie mit einer hinreichenden Menge kochenden Wassers aus, dampft zur Krystallisation ab, und lässt so die fremden Salze heraus krystallisiren. Wird dann die von diesen Salzen abgegossene Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand mit gleich viel kaltem Wasser übergossen, einige Zeit damit in

Berührung gelassen, und die filtrirte Flüssigkeit wieder abgedampft, so erhält man ein ziemlich reines kohlensaures Kali als Rückstand, welches gewöhnlich nur Spuren von schwefelsaurem Kali, jedoch noch ziemlich viel Chlorkalium und kieselsaures und mangansaures Kali enthält.

Das kohlensaure Kali lässt sich aber noch auf eine andere Weise, und zwar viel reiner, erhalten. Der ausgepresste Saft der Trauben enthält nämlich ein Kalisalz (Weinstein) gelöst, dessen Säure (Weinsteinsäure) vegetabilisch ist, d. h. aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohle besteht, und welches daher beim Glühen kohlensaures Kali gibt. Der Weinstein ist ein saures, im Wasser und besonders in einer wässrig-alkoholischen Flüssigkeit sehr schwerlösliches Salz; er scheidet sich daher bei der Gährung des Traubensafts, wobei die zuckerhaltige Flüssigkeit in eine alkoholisch-wässrige sich verwandelt, dem grössten Theil nach aus, und fällt, wenn er in heissem Wasser gelöst wird, beim Erkalten, gerade wegen seiner Schwerlöslichkeit, sehr rein nieder, indem die übrigen Salze, welche der Wein enthalten konnte (schwefelsaures Kali und Chlorkalium), gelöst bleiben. Durch Glühen des gereinigten Weinsteins in einem Silber- oder Platin-Tiegel, Auslaugen der kohlehaltigen Masse mit Wasser und Abdampfen, erhält man daher ein sehr reines kohlensaures Kali. Man kann auch den Weinstein mit Salpeter (salpetersaurem Kali) mengen, und das Gemenge in ein eisernes Gefäss eintragen, dessen Boden kaum glühend ist: die Weinsteinsäure und Salpetersäure zersetzen einander gegenseitig unter lebhafter Verpuffung, wobei der Sauerstoff der Salpetersäure mit der Kohle der Weinsteinsäure zu Kohlensäure, mit dem Wasserstoff derselben zu Wasser sich verbindet, der Stickstoff der Salpetersäure aber als Stickgas entweicht, und kohlensaures Kali zurückbleibt.

Das kohlensaure Kali verliert in der Glühhitze die Koh-

lensäure nicht; wird es aber mit einer gewissen Menge von Kohle weissgeglüht, so verbindet sich diese mit der Kohlensäure zu Kohlenoxydgas, welches entweicht, und das Kali bleibt rein zurück; eine grössere Menge von Kohle würde dieses reine Kali in Kohlenoxydgas und in Kalium verwandeln, welches in grünen Dämpfen sich verflüchtigen würde. Ebenso wird das kohlensaure Kali durch Wasserdämpfe zersetzt, welche man durch das glühende Salz hindurchleitet: das Wasser verbindet sich mit dem Kali zu Kalihydrat und die Kohlensäure entweicht gasförmig. Diese Methoden werden jedoch nie angewendet, da es eine andere viel leichter ausführbare Methode zur Darstellung eines kohlensäurefreien Kalis aus kohlensaurem Kali gibt. Ein anderes Alkali nemlich, der Kalk (Calciumoxyd), kommt in sehr grosser Menge in der Natur mit Kohlensäure verbunden vor; der kohlensaure Kalk aber lässt schon beim blossen Glühen die Kohlensäure fahren und wird zu Kalk (gebranntem Kalk). Wird nun eine Auflösung des kohlensauren Kalis in Wasser mit gebranntem Kalk zusammengebracht und bis zum Sieden erhitzt, so verbindet sich der Kalk mit der Kohlensäure des kohlensauren Kalis zu im Wasser unauflöslichem kohlensaurem Kalk, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun kohlensäurefreies (kaustisches, ätzendes) Kali. Wird diese Flüssigkeit bei möglichst abgehaltenem Luftzutritt, damit sie während des Abdampfens keine Kohlensäure aus der Luft wieder mit sich verbinde, (z. B. in einer silbernen Retorte) abgedampft, und der Rückstand bei anfangender Rothglühhitze in einem silbernen Tiegel (Glas würde angegriffen) geschmolzen, so erhält man einen Körper, der nach dem Erkalten weiss, hart und spröde ist; dieser Körper ist eine chemische Verbindung des Kalis mit Wasser, *Kalihydrat*, *ätzendes*, *kaustisches Kali*. Die Zersetzung, welche hier das kohlensaure Kali durch Kalk erleidet, beruht nicht auf einer grösseren Verwandtschaft des Kalks zu der Koh-

lensäure, sondern einzig und allein darauf, dass der kohlensaure Kalk im Wasser unauflöslich ist, wie dieses später ausführlicher erörtert werden soll.

Das so erhaltene Kali kann nur etwas Kalk enthalten, wenn es aus reinem kohlensaurem Kali dargestellt wurde; hat man es aber aus unreinem kohlensaurem Kali dargestellt, so enthält es überdiess etwas schwefelsaures und viel salzsaures Kali, da diese Salze durch den Kalk, welcher mit den Säuren derselben auflösliche Salze bildet, nicht zersetzt werden. Soll das Kali reiner erhalten werden, so schüttelt man die bis zur Syrupsdicke abgedampfte Aetzlauge in verschlossenen Flaschen mit $\frac{1}{3}$ Weingeist, den man nach einigen Tagen Ruhe vorsichtig von der unten befindlichen wässrigen Schicht (einer Lösung von salzsaurem, schwefelsaurem und kohlensaurem Kali in Wasser) abgiesst, den Weingeist abdestillirt, und nun weiter, wie oben, behandelt. — Das so erhaltene Kali enthält kein schwefelsaures, aber etwas salzsaures Kali (wenn solches in dem kohlensauren enthalten war), weil sich dieses ebenfalls im Weingeist löst. Hatte man zu der Darstellung des kaustischen Kalis einen Ueberschuss von Kalk angewendet, und längere Zeit gekocht, so ist dasselbe jedenfalls frei von Kieselsäure, auch ohne dass eine Reinigung durch Alkohol vorgenommen wurde, weil dieser überschüssige Kalk mit der Kieselsäure und etwas Kali eine im Wasser unauflösliche Verbindung bildet.

Das Kalihydrat schmilzt noch unter der Rothglühhitze, und verdampft in der Rothglühhitze in weissen, scharfen Dämpfen. Der Name: *fixes Alkali*, welchen man sowohl dem Kali- als dem Natron-Hydrat bisweilen beilegt, bezeichnet daher nur etwas relatives, insofern diese Alkalien allerdings weit feuerbeständiger sind als das Ammoniak, welches man daher auch *flüchtiges Alkali* genannt hat. — Das Kalihydrat hat einen scharfen, brennenden Geschmack, löst thierische Substanzen, Wolle, Seide u. s.

w. auf, zerstört die Oberhaut der Zunge augenblicklich, wenn es in einer etwas concentrirten wässrigen Lösung mit derselben in Berührung kommt. Daher muss man sich auch zum Filtriren einer concentrirten Aetzkaliflüssigkeit vegetabilischer Substanzen, wie Leinwand, und nicht thierischer, wie Wolle, bedienen. Mit einer noch grösseren Menge von Wasser verbindet sich das Kalihydrat zu Krystallen, die neben Hydratwasser, welches durch Hitze nicht ausgetrieben werden kann, Krystallwasser enthalten, welches durch mässige Hitze ausgetrieben wird. Kalihydrat löst sich unter beträchtlicher Erhitzung, Kalikrystalle unter Erkältung im Wasser auf; beide ziehen, nachdem sie zuerst an der Luft zerflossen sind, d. h. eine gewisse Menge des in der Luft enthaltenen Wasserdampfs zu Wasser verdichtet und mit sich verbunden haben, die Kohlensäure aus der Luft an, und verwandeln sich allmälig in kohlensaures Kali. Das Kalihydrat ist im Wasser äusserst leicht löslich; 1 Th. löst sich schon in $\frac{1}{2}$ Th. kaltem Wasser auf. Es löst fette Oele, fette Substanzen überhaupt auf, und bildet damit, indem es dieselben auf eine besondere Weise verändert, Seifen, daher nennt man auch eine concentrirte wässrige Lösung des Kalihydrats *Seifensiederlauge*. Auch löst das Kali Schwefel, verschiedene Schwefelmetalle, mehrere Oxyde, namentlich Alaunerde, auf; man bedient sich daher desselben häufig zur Trennung der Alaunerde von andern Oxyden (Bittererde, Eisenoxyd u. s. f.), welche sich in demselben nicht auflösen. Kieselsäure, wenn sie nicht zuvor geglüht worden, in welchem Fall die Auflösung schwieriger erfolgt, löst sich in wässrigem Kalihydrat beim Erwärmen mit grösster Leichtigkeit auf; beim Schmelzen bildet sie mit demselben Glas. — Das Hydratwasser lässt sich, wie schon bemerkt wurde, aus dem Kalihydrat durch Hitze nicht austreiben, wird aber durch andere oxydirte Körper, wie z. B. Kieselsäure, Borsäure, welche sich, an der Stelle des Wassers,

mit

mit dem wasserfreien Kali verbinden, ausgetrieben. Auch wenn Kalihydrat in silbernen Gefässen in trockenem Sauerstoffgas erhitzt wird, lässt es einen Theil Hydratwasser fahren, und verbindet sich, statt desselben, mit Sauerstoff zu Superoxyd. Dasselbe erfolgt beim Glühen des Kalihydrats an der Luft, wobei sich zugleich die Kohlensäure der Luft mit dem Kali verbindet. Daher löst sich kaustisches Kali, wenn es längere Zeit im Silbertiegel geschmolzen wurde, mit starkem Aufbrausen (von entweichendem Sauerstoffgas herrührend) in Wasser auf. — Das Kali bildet mit der Kohlensäure drei verschiedene Salze, von denen besonders zwei von Interesse sind, nemlich dasjenige, welches die geringste, und das, welches die grösste Menge von Kohlensäure (d. h. doppelt so viel) enthält. Wird eine concentrirte wässrige Lösung des Kalis an die Luft gestellt, so bildet sich zuerst die Verbindung mit weniger Kohlensäure (das gewöhnliche kohlensaure Kali, wie es in der Pottasche und dem geglühten Weinstein vorkommt); allmälig aber bildet sich, besonders in einer an kohlensaurem Gas reichen Atmosphäre, durch Aufnahme einer weiteren Menge von Kohlensäure, die zweite Verbindung, welche im Wasser weniger löslich ist als die erste, und sich daher in Krystallen ausscheidet.

Von dem Natron.

Das Natron ist, wenigstens in technischer Beziehung, wichtiger, als selbst das Kali, da es zur Bereitung von Seifen und zur Darstellung des Glases noch anwendbarer ist, als das Kali; übrigens sind diese beiden Alkalien einander so ähnlich, dass fast Alles, was von dem Kali gesagt wurde, auch für das Natron gilt. — Während in den Pflanzen, welche entfernt vom Meere wachsen, Kali in verschiedenen Verbindungen vorkommt, so findet sich dagegen in den im Meere oder an den Ufern desselben wachsenden Pflanzen Natron, mit Schwefelsäure, Salzsäure, Hydriodsäure und mit

Pflanzensäuren verbunden; die Asche solcher Pflanzen enthält daher, neben andern Salzen, kohlensaures Natron. Offenbar wird von solchen Pflanzen das im Meerwasser aufgelöste Chlornatrium zersetzt, gerade wie von den entfernt vom Meere wachsenden Pflanzen kalihaltige Fossilien zersetzt werden, und Kali, verbunden mit organischer Materie, in die Pflanzensubstanz aufgenommen wird. — Eine unerschöpfliche Quelle für die Darstellung des Natrons ist das Chlornatrium (Kochsalz), welches theils in fester Form als *Steinsalz*, theils in wässriger Lösung im Meerwasser und sogar in den meisten Quellwassern sich findet; und da das Kochsalz eine leicht zersetzbare Verbindung ist, so können wir, um aus demselben Natron darzustellen, der Beihülfe der Pflanzenwelt viel eher entbehren, als dieses bei den schwerzersetzbaren Kali-Verbindungen der Fall war. — Ausserdem findet sich das Natron, mit Kohlensäure verbunden, in mehreren Seeen und Mineralquellen aufgelöst, und wird namentlich aus den Natron-Seeen in Aegypten und Ungarn im Grossen gewonnen; auch findet es sich bisweilen als ein feiner wolliger Ueberzug an alten Mauren, in welchem Fall es wahrscheinlich einer Zersetzung des Kochsalzes durch den Kalk des Mörtels seine Entstehung verdankt. — Das Natron macht ferner einen Bestandtheil mehrerer Fossilien aus, und ersetzt oft in ganzen Gebirgsmassen das Kali; man hat noch nicht untersucht, ob die Asche von Pflanzen, die an solchen Stellen wachsen, durch einen bedeutenden Natrongehalt von andern Pflanzen-Aschen sich unterscheidet. — Endlich findet sich das Natron, theils in fester Form, theils in Wasser gelöst, in Verbindung mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Borsäure.

Bei der Darstellung des reinen Natrons handelt es sich, gerade wie bei der des Kalis, zunächst davon, ein reines kohlensaures Natron zu erhalten, denn aus diesem lassen sich dann leicht kaustisches Natron, das Natrium selbst, und alle

übrige Verbindungen desselben darstellen, und zwar ganz auf dieselbe Weise, wie aus kohlensaurem Kali, kaustisches Kali, Kalium, und alle Verbindungen dieses Metalls erhalten werden können. — Das in der Asche von Pflanzen, die in der Nähe des Meeres wachsen, enthaltene kohlensaure Natron, überhaupt jedes unreine kohlensaure Natron (Soda), wird von den fremden Salzen durch Krystallisation gereinigt. Man löst die Soda in Wasser auf, dampft zur Krystallisation ab, und lässt die fremden Salze bei der gewöhnlichen Temperatur heraus krystallisiren; hierauf bringt man die Flüssigkeit in die Kälte, wo dann bei 0° oder etwas unter 0° grosse regelmässige Krystalle von kohlensaurem Natron anschiessen. Die abgegossene Flüssigkeit wird von Neuem abgedampft und auf dieselbe Weise verfahren, und dieses so lange wiederholt, als man Krystalle von kohlensaurem Natron erhält, welche durch wiederholte Krystallisation gereinigt werden. — Das kohlensaure Natron wird jetzt, seitdem die Methoden, durch welche es aus Kochsalz gewonnen wird, einen so hohen Grad der Vollkommenheit erreicht haben, in so grosser Menge aus Kochsalz dargestellt, dass alle übrige Quellen, welche Soda liefern, namentlich die Salzseen, und die Asche der am Ufer des Meeres wachsenden Pflanzen, in Vergleich mit dieser als unbedeutend erscheinen. Ehmals stellte man das Natron aus dem Kochsalz mittelst Zersetzung desselben theils durch Bleioxyd, theils durch kohlensaures Kali dar. Die Zersetzung durch Bleioxyd beruht auf der Bildung eines basischen salzsauren Bleioxyds; man reibt 1 Th. Kochsalz mit 4 — 7 Th. Bleiglätte und mit Wasser zusammen. Die Farbe der Bleiglätte wird allmälig blasser, nach einigen Tagen weiss, wenn sich dieses basische Salz gebildet hat. Das Natron wird dabei als kaustisches Natron ausgeschieden, und zieht, theils während des Processes, theils beim Abdampfen, Kohlensäure aus der Luft an. Diese Methode scheint nicht mehr

in Anwendung gebracht zu werden. — Die Methode, aus dem Kochsalz mittelst kohlensauren Kalis, welche beide Salze in Wasser gelöst werden, kohlensaures Natron darzustellen, kann unter besondern Verhältnissen vortheilhaft seyn. Sie gründet sich im Wesentlichen darauf, dass das gebildete salzsaure Kali bei der gewöhnlichen Temperatur heraus krystallisirt, während das kohlensaure Natron bei einer niedereren Temperatur, wenn man z. B. die Flüssigkeit in einen Keller stellt, anschiesst. — Bei weitem die vortheilhafteste Methode, kohlensaures Natron aus Kochsalz darzustellen, ist aber die, dass man das Kochsalz zuerst in schwefelsaures Natron verwandelt, und dieses dann weiter zersetzt. Man erhitzt Kochsalz mit Vitriolöl in grossen Cylindern von Gusseisen, welche durch Röhren mit mehreren, zur Hälfte mit reinem Wasser gefüllten, Flaschen in Verbindung gesetzt sind, in welchen sich das durch die Schwefelsäure aus dem Kochsalz entwickelte salzsaure Gas verdichtet; auf diese Weise wird eine grosse Menge Salzsäure, zum Theil vollkommen rein, als Nebenproduct gewonnen. Wenn die Zersetzung vollendet ist, nimmt man das schwefelsaure Natron (Glaubersalz) aus dem Cylinder heraus, um eine zweite Menge von Kochsalz auf die gleiche Weise in Glaubersalz zu verwandeln. Aus dem Glaubersalz wird nun das kohlensaure Natron auf folgende Weise dargestellt. Ungefähr 180 Th. wasserfreies Glaubersalz, ebenso viel fein gepulverte Kreide (kohlensaurer Kalk), oder, in Ermanglung derselben, 140 Th. gebrannter und nicht gelöschter (d. h. nicht mit Wasser zu einem Hydrat verbundener) Kalk und 110 Th. Steinkohlen- oder besser Holzkohlen-Staub werden sehr genau mit einander gemengt und das Gemenge in einen Reverberirofen, der nach und nach etwas mehr als bis zum Kirschrothglühen erhitzt wird, gebracht. Die teigig gewordene Masse wird herausgenommen und noch heiss in kleinere Stücke zerschlagen. — Hiebei oxydirt sich die Kohle

auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure zu Kohlensäure, welche sich, an der Stelle der Schwefelsäure, mit dem Natron verbindet, während der Schwefel der Schwefelsäure mit dem durch die gemeinschaftliche Wirkung der Hitze und der Kohle aus dem Kalk gebildeten Calcium, Schwefelcalcium bildet. Die aus Natron, kohlensaurem Natron, Schwefelcalcium, überschüssigem Kalk und Kohle gemengte Masse wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, in welchem das Schwefelcalcium fast ganz unlöslich ist; auf dieser Unauflöslichkeit des Schwefelcalciums beruht die Möglichkeit dieser Zersetzungsmethode. Durch Abdampfen an der Luft, Aussetzen des trockenen Rückstandes an feuchte Luft wird das kaustische Natron allmälig in kohlensaures verwandelt.

Aus diesen beiden Alkalien, dem Kali und Natron, lässt sich das Metall durch Kohle oder durch Eisen darstellen, welche auf dieselben in der Weissglühhitze einwirken müssen. Am bequemsten wird zu dieser Reduction kohlensaures Alkali und Kohle angewendet; es entsteht zuerst, unter Bildung von Kohlenoxydgas, wasserfreies kaustisches Alkali, welches dann ferner durch die Kohle in Kohlenoxydgas und Metall zersetzt wird. Diese Operation wird in Retorten von geschmiedetem Eisen (welche zur Versendung von Quecksilber gebraucht werden) vorgenommen. Da diese Metalle flüchtig und höchst brennbar sind, so muss der Luftzutritt völlig vermieden werden, weil ihre Dämpfe an der Luft sogleich zu Alkali verbrennen würden; gewöhnlich lässt man diese Dämpfe in eine Vorlage treten, welche Steinöl enthält, eine Flüssigkeit, die blos aus Wasserstoff und Kohle besteht, und mithin nicht oxydirend auf diese so leicht oxydirbaren Metalle einwirken kann. — Wendet man zur Reduction dieser Alkalien metallisches Eisen an, so nimmt man kaustisches, nicht kohlensaures, Alkali, welches man zu dem in einem Flintenlauf befindlichen weiss-

glühenden Eisen fliessen lässt. Das andere Ende des Flintenlaufs ist mit einer leeren Vorlage in Verbindung gesetzt, die in eine gekrümmte Röhre endet, in deren Krümmung etwas Quecksilber gegossen wird, um die Luft abzuhalten, den sich entwickelnden Gasarten aber den Ausgang zu gestatten. — Diese Methode gibt eine viel geringere Ausbeute an Metall, als die zuvor erwähnte und wird daher jetzt selten mehr angewendet; überdiess misslingt die Operation häufig aus verschiedenen Gründen. — Das, was dabei vorgeht, ist Folgendes: Zuerst wird das Hydratwasser des Alkalis zersetzt, es entwickelt sich Wasserstoffgas und Eisenoxydul wird gebildet. Letzteres scheint eine Neigung zu haben, mit wasserfreiem Alkali eine bestimmte chemische Verbindung zu bilden, und da das Hydratwasser des Alkalis nicht hinreicht, so viel Eisenoxydul zu erzeugen, als zur Bildung dieser bestimmten Verbindung erfordert wird, so wird auch ein Theil des wasserfrei gewordenen Alkalis zersetzt, um die noch weiter erforderliche Menge von Eisenoxydul zu bilden, und darauf scheint die Entstehung des Alkalimetalls bei diesem Process zu beruhen. Dieses ist auch die Ursache, warum eine gegebene Menge von Alkalihydrat so wenig Metall liefert, da der grösste Theil des wasserfrei gewordenen Alkalis in chemische Verbindung mit dem Eisenoxydul tritt, und in dieser Verbindung aller weiteren Zersetzung entgeht; dieses ist ferner der Grund, warum man einen Ueberschuss von metallischem Eisen anwenden muss (z. B. wenigstens 3 mal so viel Eisen, als Kalihydrat), weil bei überschüssigem Alkalihydrat das Hydratwasser desselben hinreichen würde, alles Eisen in Oxydul zu verwandeln, mithin kein Eisen mehr auf Kosten des Sauerstoffs des wasserfreien Alkalis oxydirt werden könnte.

Diese beiden Alkalimetalle, das Kalium und Natrium, sind von Farbe zinnweiss, starkglänzend, leichter als Wasser. Spec. Gew. des Kaliums = 0. 865, des Natriums = 0.972. Kalium ist bei 0° hart und brüchig, Natrium dagegen bei 0° sehr dehnbar, wird aber bei — 20° ziemlich hart. Kalium wird bei + 19° weich wie Wachs, bei 58° vollkommen

flüssig; Natrium hat bei gewöhnlicher Temperatur Wachsconsistenz, wird bei 50° Grad weich, bei 90° vollkommen flüssig. Kalium verdampft bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur in grünen Dämpfen und lässt sich überdestilliren; Natrium verdampft erst nahe beim Schmelzpunkt des Glases. — Beide Metalle sind sehr gute Leiter der Wärme und vollkommene Leiter der Elektricität. Beide Metalle sind in hohem Grade brennbar, d. h. sie haben eine grosse Neigung, sich mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases zu verbinden, und andern oxydirten Körpern den Sauerstoff zu entziehen; das Kalium ist jedoch noch brennbarer als das Natrium. Kalium verwandelt sich, schon bei der gewöhnlichen Temperatur, in Berührung mit feuchter Luft, unter Absorption von Sauerstoffgas und Wasserdampf, in Kalihydrat. In *trockenem* Sauerstoffgas oxydirt es sich ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur, verwandelt sich aber dann in Superoxyd. Wird es in trockner Luft oder Sauerstoffgas bis auf 60° bis 80° erhitzt, so verbrennt es mit blendend weissem oder rothem Licht und unter heftiger Wärmeentwicklung zu Superoxyd, welches in starker Glühhitze den überschüssigen Sauerstoff fahren lässt und in *wasserfreies* Kali sich verwandelt. Kalium zersetzt das Wasser unter heftiger Erhitzung, in Kali und sich entwickelndes Wasserstoffgas, welches, wenn Sauerstoffgas oder Luft hinzutritt, nebst dem noch übrigen Kalium sich entzündet. Wird daher Kalium auf Wasser oder Eis geworfen, so verbrennt es mit weissem, rothem und violettem Licht. Bei abgehaltenem Luftzutritt erfolgt keine Entzündung; man erhält im Wasser gelöstes Kali und Wasserstoffgas. — Das Natrium muss, um an der Luft zu verbrennen, stärker erhitzt werden, als das Kalium, und bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich weit langsamer an der Luft als Kalium. Es zersetzt das Wasser, wie Kalium, entzündet sich aber selten; nur in Berührung mit verschiedenen wässrigen Säuren, wobei übri-

gens immer nur das Wasser zersetzt zu werden scheint, entzündet es sich. — Das Natrium bildet, wie das Kalium, ein Superoxyd. Man nimmt ferner an, dass beide Metalle in Berührung mit wenig Luft ein Suboxyd bilden; dieses könnte jedoch ein blosses Gemenge von Metall und Oxyd seyn.

Diese beiden Metalle, Kalium und Natrium, sind dadurch, dass sie zu dem Sauerstoff, besonders aber dadurch, dass sie zu dem Chlor und Fluor eine sehr grosse Verwandtschaft besitzen und mit allen diesen Körpern im Wasser auflösliche Verbindungen bilden, für die Wissenschaft höchst wichtig geworden; man wurde durch sie in den Stand gesetzt, mehrere Elemente aus ihren Verbindungen isolirt darzustellen, und sich mit den, früher ganz unbekannten, Eigenschaften derselben bekannt zu machen. — So lassen sich durch diese Metalle alle schwer reducirbaren Oxyde der sogenannten schweren Metalle, so wie die übrigen Alkalien, wie Baryt, Kalk, in starker Glühhitze reduciren; selbst den Erden wird durch sie der Sauerstoff, wenn gleich unvollkommen, entzogen. Borsäure und Kieselsäure, welche beide Säuren durch Kohle nicht zersetzt werden, werden durch Kalium in der Glühhitze reducirt. Weit vollkommener gelingt jedoch diese Reduction, wenn man das Kalium oder Natrium auf Fluor- und Chlor-Verbindungen, statt auf Sauerstoffverbindungen, einwirken lässt. Die Ursache hievon scheint die zu seyn, weil 1) Kalium zu Chlor eine grössere Verwandtschaft hat als zum Sauerstoff, denn Chlor treibt den Sauerstoff aus Kali aus; 2) Chlor namentlich zu den Metallen der Erden und einigen schweren Metallen, so wie zu dem Silicium und Bor eine geringere Verwandtschaft hat als der Sauerstoff, da Chlor für sich allein nicht vermag, den Sauerstoff aus den Sauerstoffverbindungen dieser Elemente auszutreiben, daher die Chlorverbindungen derselben leichter zersetzbar sind, als ihre Sauerstoffverbindungen; 3) hauptsächlich aber scheint die Ursache der leichteren und vollkommeneren Zersetzbarkeit der Chlor- und Fluor-Verbindungen in der geringeren Cohaesion derselben zu suchen zu seyn, da sie theils tropfbar-flüssig oder leicht schmelzbar, und im Wasser löslich sind, während die entsprechenden Sauerstoffverbindungen grösstentheils unschmelzbar und

im Wasser unauflöslich sind; dieses scheint auch der Grund zu seyn, warum die im Wasser lösliche und leicht schmelzbare Borsäure durch Kalium weit vollständiger zersetzt wird, als die im Wasser unlösliche und durch die gewöhnlichen Hitzgrade unschmelzbare Kieselsäure. — So erhält man namentlich aus den Chlorverbindungen der Erdmetalle, ferner aus dem Chlorcerium, dem Fluorsilicium, dem Fluorsiliciumkalium, dem Fluorborkalium, dem Fluortantalkalium, dem Fluortitankalium, durch Erhitzen mit Kalium das brennbare Radical in isolirtem Zustand.

Kalium und Natrium wurden zuerst auf die Weise dargestellt, dass man die schwach befeuchteten Hydrate ihrer Oxyde durch die Einwirkung einer kräftigen voltaschen Säule zersetzte. In völlig trockenem Zustand leitet Kali- und Natron-Hydrat die Elektricität nicht; wird es dagegen in wässrigem Zustand der Einwirkung der Elektricität unterworfen, so wird blos das Wasser zersetzt. — Wird das schwach befeuchtete Hydrat durch die Elektricität zersetzt, so kommt der Sauerstoff des Kalis und des Wassers am positiven, der Wasserstoff und das Metall am negativen Draht zum Vorschein.

Leichter und mit einer viel schwächeren Säule lässt sich diese Zersetzung bewerkstelligen, wenn man sich des Quecksilbers als negativen Leiters bedient, welches durch seine Verwandtschaft zu den Alkalimetallen die Zersetzung dieser Alkalien in hohem Grade begünstigt. Man macht in ein Stück Kalihydrat z. B., so tief wie möglich, (damit die beiden Drähte, welche die entgegengesetzten Elektricitäten der Säule zuführen, einander möglichst genähert werden) eine Höhlung, die man mit Quecksilber anfüllt; das Kalihydrat wird auf eine Metallplatte gelegt, welche mit dem positiven Pol in Verbindung gesetzt wird, während man den von dem negativen Pol ausgehenden Draht in das Quecksilber führt. Bald wird das Quecksilber, durch Aufnahme von Kalium, fest; man giesst es dann in rectificirtes Steinöl, und füllt die Höhlung von neuem mit Quecksilber u. s. f.

Das Quecksilber lässt sich von dem mit ihm verbundenen Kalium abdestilliren. Auch in diesem Fall muss das Kalihydrat etwas feucht seyn. Die Ausbeute an Kalium ist übrigens sehr gering, denn selbst das durch seine Verbindung mit Kalium festgewordene Quecksilber enthält nur sehr wenig Kalium. — Auf ähnliche Weise lassen sich die Metalle der alkalischen Erden, Baryum, Strontium, Calcium, darstellen, die man sogar auf andere Weise darzustellen noch nicht vermocht hat.

Diese Bildungsweise des Kaliumamalgams ist besonders auch desswegen interessant, weil auf ganz ähnliche Art jener amalgamartige, aus dem sogenannten Ammonium und Quecksilber bestehende Körper erhalten wird, dessen ich oben (S. 216.) erwähnt habe, und durch welchen eine merkwürdige Analogie zwischen Ammoniak und den oxydirten Salzbasen hergestellt wird. Ich will daher diese Gelegenheit benützen, von der Darstellung und den Verhältnissen dieses Ammoniumamalgams zu sprechen. — Wenn man in Quecksilber, welches sich auf dem Boden einer gläsernen Schaale befindet, einen Eisen- oder Platin-Draht führt, der vom negativen Pol einer voltaschen Säule ausgeht, hierauf in concentrirtes wässriges Ammoniak, mit welchem das Quecksilber übergossen wird, einen vom positiven Pol ausgehenden Platindraht so einbringt, dass dieser letztere etwa nur eine Linie vom Quecksilber absteht, so entwickelt sich im ersten Augenblick blos am positiven Draht Gas (Stickgas), bald aber auch am negativen (Wasserstoffgas), das Quecksilber schwillt bis zum 5—10 fachen seines Volumens auf, nimmt die Consistenz der Butter an, behält aber seinen metallischen Glanz vollkommen bei. So wie die Verbindung nicht mehr unter dem Einfluss der Säule steht, zersetzt sie sich in Quecksilber, Wasserstoffgas und Ammoniakgas. Man erhält dieses Amalgam auch, wenn man in eine Scheibe von Salmiak (salzsaurem Ammoniak), oder von kohlensaurem,

schwefelsaurem, phosphorsaurem Ammoniak ein Loch gräbt, das man mit etwas Wasser feucht macht, in dieses Loch eine Quecksilberkugel legt, in welche der negative Draht führt, während der positive Platindraht in das feuchte Ammoniaksalz, der Quecksilberkugel so nahe als möglich, geführt wird. — Ohne Mitwirkung des Quecksilbers erhält man aus dem Ammoniak durch Einwirkung der Elektricität nur Wasserstoffgas und Stickgas; wenn jedoch der negative Draht nur eine dünne Quecksilberhaut hat, was man dadurch bewirkt, dass man die Spitze desselben in Kaliumamalgam taucht und das lose anhängende Quecksilber abstreift, so setzt sich an diesem das Ammoniumquecksilber ab und wächst zu einer dunklen, bleifarbenen, krystallinischen Verästlung aus, bis es so sehr an Volumen zugenommen hat und so leicht geworden ist, dass es sich vom Drahte losreisst, an die Oberfläche sich erhebt, und nun bald, mit Zurücklassung des Quecksilbers, sich zersetzt. — Am bequemsten stellt man jedoch diese merkwürdige Verbindung ohne Mitwirkung der Elektricität auf die Weise dar, dass man flüssiges Kaliumamalgam (oder auch Natrium- oder Baryum-Amalgam) in ein Grübchen legt, welches man in ein Ammoniaksalz (Salmiak) gebohrt und mit Wasser befeuchtet hat. — Wenn dieses Ammonium-Amalgam gesättigt ist, d. h. keinen Ueberschuss von Quecksilber enthält (und man erhält es so, wenn es ohne Kalium, durch Einwirkung der Elektricität dargestellt wird), so ist er bleigrau, krystallinisch, leichter als Wasser, und wird auf der Oberfläche der Flüssigkeit unter Wärmeentwicklung zersetzt; enthält es einen Ueberschuss von Quecksilber, so ist es butterartig, silberweiss, nicht flüssig, formbar, wird unter dem Gefrierpunkt fest und krystallisirt in Würfeln. Vom Alkohol und Aether wird es viel schneller zersetzt als vom Wasser. — Das durch die Einwirkung der Elektricität erhaltene Ammoniumamalgam zersetzt sich, wie schon bemerkt wurde, sehr

schnell, dagegen erhält sich das mittelst des Kaliumamalgams gewonnene weit länger und lässt sich, selbst bei einer hohen Temperatur, in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Gefässe lange aufbewahren, ohne Zweifel desswegen, weil die Gegenwart des Kaliums die Bestandtheile der das Quecksilber amalgamirenden Substanz mehr zusammenhält, denn dieses Amalgam erhält sich so lange, als es noch etwas Kalium enthält.

Im luftleeren Raum zersetzt sich das Ammoniumamalgam in Ammoniakgas und Wasserstoffgas; man erhält dabei nach Davy ungefähr 2 Maasse des ersteren auf 1 Maass des letzteren Gases. 2 M. Ammoniakgas enthalten aber 3 M. Wasserstoffgas und 1 M. Stickgas, mithin würde der mit dem Quecksilber verbundene Körper im Ganzen 4 M. Wasserstoffgas auf 1 M. Stickgas liefern. Hieraus ergeben sich die weiteren oben angeführten Analogien, insofern angenommen wird, dass ein Körper, der mit Quecksilber eine Verbindung von vollkommen metallischem Glanz bildet, die Natur eines Metalls habe, mithin dieser aus 4 M. Wasserstoffgas und 1 M. Stickgas bestehende Körper einem Metall wirklich gleich gesetzt wird.

Man kann sich übrigens von der Natur des Ammoniums und von dem, was bei der Bildung jenes amalgamartigen Körpers vorgeht, eine ganz andere Vorstellung machen, welche die Analogie noch mehr für sich hat, jedoch nicht durch bestimmte Thatsachen unterstützt wird, wie die so eben erwähnte. — Da die übrigen Alkalien, deren Zusammensetzung unbezweifelt ist, wenn sie in Berührung mit Quecksilber der Einwirkung der voltaschen Säule ausgesetzt werden, ganz ähnliche Erscheinungen darbieten, wie das Ammoniak, da sich namentlich das Quecksilber mit dem metallischen Radical derselben amalgamirt, da dieses Amalgam ebenso krystallisirbar ist, wie das Ammoniumamalgam, so spricht die Analogie dafür, dass das Ammoniumamalgam

aus Quecksilber und einem *wirklichen* metallischen Körper zusammengesetzt sey, der dadurch gebildet würde, dass das Ammoniak seinen Sauerstoffgehalt abgegeben und sich in Ammonium verwandelt hätte. Von dem Stickstoff würde nemlich angenommen, dass er aus einem brennbaren, bis jetzt noch nicht isolirt dargestellten, Radical, dem *Nitricum*, und aus Sauerstoff bestehe. Das Ammonium wäre dann ein aus zwei brennbaren Elementen, Wasserstoff und Nitricum, zusammengesetztes Metall, das Ammoniak aber aus Wasserstoff, Nitricum und Sauerstoff zusammengesetzt, so dass der Sauerstoff, wie in einer organischen Verbindung, dem Wasserstoff und dem Nitricum zugleich angehörte. Dann würde bei der Bildung des Ammoniumamalgams der Sauerstoff des Stickstoffs am positiven Pol erscheinen, oder er würde dadurch, dass er den Wasserstoff von einem Theil Ammoniak oxydirte, den Stickstoff dieses Theils als Stickgas frei machen, der Wasserstoff und das Nitricum des Ammoniaks aber würden sich, als Ammonium, am negativen Pol mit dem Quecksilber verbinden. Wirklich bemerkt man auch, wenn die Elektricität auf Ammoniak, das in Berührung mit Quecksilber ist, einwirkt, dass Stickgas am positiven Pol sich entwickelt, während Anfangs am negativen Pol kein Gas erscheint: wirkt aber die Elektricität auf ein Ammoniaksalz ein, so entwickelt sich am positiven Pol Sauerstoffgas (oder, wenn es salzsaures Ammoniak ist, Chlorgas, indem der Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Salzsäure Wasser bildet), am negativen Pol aber kommt fast kein Gas zum Vorschein. Oxydirt sich das Ammonium durch Wasser zu Ammoniak, so verbindet sich der Sauerstoff des Wassers mit Ammonium, d. h. mit Wasserstoff und Nitricum, zu Ammoniak, und der Wasserstoff des Wassers wird frei; daher entwickelt sich Ammoniak und Wasserstoffgas, wenn das Ammoniumamalgam durch Wasser zersetzt wird. Wird aber Ammoniak durch höhere Temperatur, oder durch Elektricität ohne Mitwirkung von Quecksilber, zersetzt,

so wirft sich aller Sauerstoff desselben ganz allein auf das Nitricum, es bildet sich Stick- und Wasserstoff-Gas.

Diese Hypothese hat zwar die Analogie, nicht aber die Erfahrung für sich, denn bis jetzt ist es noch auf keine Weise gelungen, den Stickstoff in ein brennbares Radical und in Sauerstoff zu zerlegen. Würde sich das Ammoniumamalgam *vollkommen trocken* darstellen lassen, und würde es auch dann im luftleeren Raum in Quecksilber, Ammoniak- und Wasserstoff-Gas sich zersetzen, so wäre dadurch allerdings der Beweis geführt, dass das sogenannte Ammonium aus 4 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Stickgas bestehe. Da jedoch schon ein sehr geringer Wassergehalt hinreichen müsste, den Wasserstoff sammt dem Nitricum in Ammoniak zu verwandeln, wobei zugleich der Wasserstoff des Wassers als Gas frei würde, so wird die zuletzt angeführte Hypothese durch die Thatsachen *wenigstens nicht widerlegt.*

Wir haben bis jetzt zwei Verbindungs-Verhältnisse des Wasserstoffs und Stickstoffs kennen gelernt: 1) das für sich darstellbare Ammoniak, aus 3 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Stickgas bestehend; 2) das nur in Verbindung mit Quecksilber darstellbare Ammonium, welches auf 4 Maasse Wasserstoffgas 1 Maass Stickgas enthält. — Ein drittes Verbindungs-Verhältniss findet sich vielleicht in der räthselhaften Substanz, welche bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Ammoniakgas gebildet wird. Wenn nemlich z. B. Kalium in Ammoniakgas gebracht wird, welches in einer Retorte über Quecksilber sich befindet, so wird das Gas langsam verschluckt, und das Metall überzieht sich mit einer weissen Rinde. Erhitzt man das Kalium gelinde, so überzieht es sich blau, dann grün, nachher olivengrün, und das Metall schmilzt unter lebhaftem Aufbrausen. Setzt man den Versuch so lange fort, bis alles Metall verschwunden ist, so findet man, dass ein Theil Ammoniakgas verschluckt wurde und dass sich zugleich Wasserstoffgas ent-

wickelt hat. Kalium (oder Natrium), welches mit Wasser 1 Maass Wasserstoffgas entwickeln würde, verschluckt, je nach dem Grad der Hitze, 1 bis beinahe 2 Maasse Ammoniakgas, in höherer Temperatur weniger als in niedrigerer, und scheidet dabei immer 1 Maass Wasserstoffgas aus. Hieraus erhellt, dass der mit Kalium verbundene Körper aus Wasserstoff und Stickstoff besteht, und zwar weniger Wasserstoff im Verhältniss zum Stickstoff enthält, als das Ammoniak. — Die Verbindungen haben eine dunkelolivengrüne Farbe, (daher der Name: olivenfarbene Substanz des Kaliums oder Natriums) keinen metallischen Glanz. Man kann sie entweder als Verbindungen von Kalium oder Natrium mit Ammoniak und Stickstoff, *Azoture ammoniacal de potassium ou de sodium*, betrachten, wofür ihre Entstehungsart spricht, indem ein Theil Ammoniak verschluckt und aus einem andern Theil Wasserstoffgas entwickelt wird, oder als Verbindungen von Metall mit Wasserstoff und Stickstoff (nicht mit Ammoniak), in welchen die relative Menge des Wasserstoffs geringer ist als in dem Ammoniak.

Ich kann die beiden Alkalien, Kali und Natron, nicht verlassen, ohne einer für das gemeine Leben höchst wichtigen Verbindung derselben, nemlich ihrer Verbindung mit Kieselsäure zu Glas, speciellere Erwähnung gethan zu haben.

Verbindung des Kalis und Natrons mit Kieselsäure.

Es wurde schon bei der Kieselsäure angeführt, dass wenn diese Säure mit einer grösseren Menge kaustischen oder kohlensauren Kalis oder Natrons zusammengeschmolzen wird, unter Austreibung, in ersterem Falle des Hydratwassers, in letzterem der Kohlensäure, eine im Wasser lösliche Masse (Kieselfeuchtigkeit) gebildet wird; das Verhalten dieser Auflösung zu Säuren ist dort ebenfalls erörtert

worden. — Wird dagegen Kieselsäure mit einer viel geringeren Menge von diesen Alkalien zusammengeschmolzen, so erhält man eine im Wasser unlösliche, durchsichtige Verbindung, *Glas*. Mit Kali allein, welches mit Kieselsäure zusammengeschmolzen wird, erhält man aber eine so strengflüssige Masse, dass sie nicht wohl bearbeitet werden kann, und wollte man dieser Strengflüssigkeit durch einen grössern Zusatz von Kali entgegenarbeiten, so würde ein im Wasser zum Theil lösliches, mithin unbrauchbares Glas erhalten werden. Durch Zusatz von Kalk und Alaunerde, wodurch das kieselsaure Kali mit kieselsaurem Kalk und kieselsaurer Alaunerde gemengt wird, verliert das Glas viel von seiner Auflöslichkeit im Wasser und in Säuren. — Natron gibt dagegen mit Kieselsäure ein viel härteres und dauerhafteres Glas, welches der zersetzenden Einwirkung des Wassers und der Säuren besser widersteht als Kaliglas, und leichtflüssiger als dieses ist; mit Natron und Kieselsäure allein lässt sich daher ein gutes Glas darstellen. Uebrigens lässt sich Kaliglas durch Zusatz von Kochsalz theilweise in Natronglas verwandeln, und man bedient sich dieser Methode sehr häufig da, wo das kohlensaure Natron zu theuer zu stehen kommt. Man schmilzt z. B. ein Gemenge von 3 Th. Kieselsäure mit 1 Th. kohlensaurem Kali und $\frac{1}{2}$ Th. Chlornatrium; letzteres wird durch eine entsprechende Menge des sich bildenden kieselsauren Kalis zersetzt, es entsteht kieselsaures Natron und Chlorkalium, das sich als eine besondere geschmolzene Schicht (Glasgalle) über dem kieselsauren Kali-Natron ausscheidet. —

Minder wesentliche Substanzen, die ausser der Kieselsäure und dem Alkali bei der Fabrikation des Glases in Betracht kommen, sind: Kalk, Alaunerde, Bleioxyd, Borax, Braunstein, arsenige Säure, Salpeter.

Die *Kieselerde* wird in den meisten Fällen in Form von Sand angewendet. Die reinste Kieselerde sind Feuerstein und Quarz, die man, um sie nach allen Richtungen zu zersprengen und

und ohne Schwierigkeit mahlen zu können, glühend in Wasser wirft. — Das *Alkali* wird immer in kohlensaurem Zustand und von sehr verschiedener Reinheit angewendet. Enthält jedoch das kohlensaure Alkali auch schwefelsaures Alkali, so trägt dieses zur Glasbildung gleichfalls bei, denn die Kieselsäure treibt bei lange anhaltendem Feuer die Schwefelsäure aus und verbindet sich mit dem Alkali des schwefelsauren Salzes. Man hat daher in neueren Zeiten angefangen, statt des kohlensauren Alkalis wasserfreies schwefelsaures Natron (Glaubersalz) zur Glasfabrikation zu verwenden. Die Kieselerde verglast sich jedoch mit dem Natron des Glaubersalzes nur bei einer sehr heftigen und anhaltenden Hitze, leichter geschieht dieses durch Zusatz von Kalk, und noch besser gelingt es durch Zusatz von Kohle, wodurch die Schwefelsäure desoxydirt wird und als Schwefel weggeht, während die Kieselsäure mit dem Natron sich verbindet. Aus einem Gemenge von 1 Th. Quarz, $\frac{1}{2}$ Th. wasserfreiem Glaubersalz, $\frac{1}{6}$ gebranntem Kalk und $\frac{1}{22}$ Kohlenpulver wurde in kurzer Schmelzzeit ein schönes reines Glas erhalten. Der geringste Ueberschuss von Kohle ertheilt jedoch dem Glase eine braune Farbe, die übrigens durch etwas Glaubersalz, das in die fliessende Masse eingetragen wird, entfernt werden kann. — *Kalk* wird gewöhnlich als kohlensaurer Kalk in Form von Kreide verwendet, oder wo diese zu kostspielig ist, irgend ein reiner gebrannter und an der Luft zerfallener Kalk. Durch Kalk wird die Verglasung sehr befördert und an Alkali erspart; man darf jedoch nicht viel zusetzen, weil ein Ueberschuss von Kalk ein nach dem Erkalten undurchsichtiges, milchiges, von Säuren zu leicht angreifbares Glas gibt. — *Alaunerde* wird nie als solche der Glasmasse zugesetzt: sie findet sich theils in dem unreinen Alkali, theils wird bisweilen statt des Sandes, Feldspath, der ungefähr 18 Proc. Alaunerde enthält, angewendet. — *Bleioxyd* wird sehr häufig bei der Glasfabrikation, theils als Bleiglätte, theils als Mennige (Superoxyd) angewendet. Es ist nicht nur eines der kräftigsten Flussmittel, sondern ertheilt auch dem Glas besondere, sehr wichtige Eigenschaften: das Glas wird durch Bleioxyd dichter, bekommt einen viel feurigeren Glanz, zerstreut die Lichtstrahlen ungleich stärker, widersteht besser dem Wechsel der Temperatur, behält in der Rothglühhitze mehr

Zähigkeit, lässt sich daher besser bearbeiten, dagegen wird es so weich, dass es durch jeden harten Körper beschädigt wird, auch wird es äusserst leichtflüssig. Man wendet das Bleioxyd vorzüglich zur Darstellung des sogenannten Flintglases an, aus welchem die meisten Luxusartikel gemacht werden und welches die Verfertigung achromatischer Fernröhren möglich macht. Das Flintglas unterscheidet sich nemlich in Absicht auf Brechung der Lichtstrahlen wenig von gewöhnlichem Glas, zerstreut sie aber in einem viel höheren Grad, d. h. bei dem Flintglas ist die Brechung der mittlern Strahlen sehr wenig stärker als bei dem gewöhnlichen Glas, dagegen bricht ersteres die äussersten Strahlen, welche bei der Zersetzung des Lichts entstehen, in einem viel stärkeren Verhältniss als letzteres. Wenn daher Objectivgläser aus beiderlei Glasarten zusammengesetzt werden, so kann man Fernröhren erhalten, welche das Licht ohne Farben brechen. Damit die beiden Gläser das Licht nach entgegengesetzten Seiten zerstreuen, und so die Wirkung der Farbenzerstreuung aufgehoben werde, muss das eine ein erhabenes, das andere ein Hohlglas seyn, und da die Strahlen sich in einem Punkt der Axe vereinigen sollen, muss das erhabene die stärkste Brechung verursachen und daher aus derjenigen Glasart verfertigt werden, welche, wie das gewöhnliche bleifreie Glas (Kronglas), bei stärkerer Brechung dennoch nur eine gleich grosse Farbenzerstreuung gibt, da die Farbenzerstreuungen, welche einander aufheben sollen, gleich gross seyn müssen; das Hohlglas dagegen muss von Flintglas seyn. — *Borax* (borsaures Natron) ist eines der kräftigsten Flussmittel, wird aber wegen seines hohen Preises nur zur Bereitung des feinsten Spiegelglases angewendet; die Glasmasse wird dadurch dünnflüssig und blasenfrei. — *Braunstein* (Mangansuperoxyd) wird sehr allgemein, jedoch immer nur in sehr geringer Menge bei der Glasfabrikation angewendet. Seine Wirkung besteht 1) darinn, die kohlige, das Glas schmutzig färbende Materie zu zerstören, indem er diese in kohlensaures Gas verwandelt und selbst zu Manganoxydul reducirt wird, welches die Glasmasse nicht färbt; 2) darinn, das Eisenoxydul, welches gewöhnlich in den zur Bereitung des Glases gebrauchten Materialien enthalten ist, und welches schon in geringer Menge die Glasmasse grün, in grös-

serer sogar schwarz färbt, durch das Mangansuperoxyd in Eisenoxyd zu verwandeln, welches der Glasmasse eine viel schwächere gelbe Färbung mittheilt, während das Superoxyd selbst zu nicht färbendem Oxydul reducirt wird. Wird jedoch das Superoxyd in grösserer Menge zugesetzt, als erfordert wird, um eine der beiden angeführten Wirkungen hervorzubringen, so färbt sich die Glasmasse purpurroth, weil das Superoxyd durch blosse Hitze nur zu Oxyd, nicht zu Oxydul reducirt wird. Diese Farbe kann durch Zusatz von Kohle, welche das Oxyd zu nicht färbendem Oxydul reducirt, wieder zerstört werden. — *Weisser Arsenik* (arsenige Säure) zerstört, wie der Braunstein, die kohlige Materie, die auf irgend eine Weise, z. B. durch unvollkommenes Calciniren des Alkalis in die Glasmasse gekommen seyn konnte; es wird Kohlensäure und sich verflüchtigendes metallisches Arsenik gebildet. Ausserdem ist der Arsenik ein wohlfeiles und kräftiges Flussmittel und wird daher sehr häufig auch gleich anfangs den Materialien zugesetzt, welche zu Glas verschmolzen werden. Da er jedoch als weisser Arsenik (arsenige Säure) sehr flüchtig ist, so wird gewöhnlich Salpeter zugesetzt, um ihn in arseniksaures Kali zu verwandeln. Durch einen bedeutenden Arsenikgehalt bekommt übrigens das Glas eine Neigung zum Feuchtwerden, es wird weich und zersetzt sich. Nie sollte Arsenik einer Glasmasse, welche zu Trinkgefässen u. s. f. verblasen wird, zugesetzt werden. — *Salpeter* wird, wie Braunstein und Arsenik, zur Zerstörung des Kohlenstoffs, ferner bisweilen zu dem Zwecke zugesetzt, um Metalloxyde, durch welche man das Glas färben will (z. B. Manganoxyd), auf der gehörigen Oxydationsstufe zu erhalten, weil diese so leicht durch beigemengte kohlige Materie entweder reducirt, oder doch auf eine niederere Oxydationsstufe gebracht werden.

Der Sand, das Alkali und die übrigen Materialien (Glassatz) müssen vor Allem auf das Genaueste gemengt, und bevor sie in die Glashäfen kommen, längere oder kürzere Zeit calcinirt (gefrittet), d. h. einer schwächeren Glühhitze ausgesetzt werden, welche die Masse nur in einen halbverglasten Zustand versetzt. Durch dieses Fritten wird 1) alle Feuchtigkeit verjagt, durch welche die Glashäfen leicht Schaden leiden könnten; 2) ein Theil der Kohlensäure aus dem kohlensauren Alkali und Kalk

ausgetrieben, wodurch ein zu starkes Aufblähen in den Glashäfen vermieden wird; 3) eine anfangende Verbindung zwischen den Bestandtheilen des Glases bewirkt. Dieser letztere Umstand ist von grosser Bedeutung; denn würde man die rohen Materialien unmittelbar der heftigen Hitze der Glashäfen aussetzen, so würde das Alkali sogleich in einen sehr dünnflüssigen Fluss kommen und gleichsam in einem freien Zustand sich befinden, während die gröberen Theile des Sandes und die schwereren Oxyde auf den Boden sich setzen würden; die Glashäfen würden durch das Alkali nicht nur viel stärker angegriffen werden, sondern ein grosser Theil desselben würde sich nutzlos verflüchtigen. — Die gefrittete Masse wird nun in den in dem Glasofen befindlichen Glashäfen in vollen Fluss gebracht. Die nach oben sich erhebende Glasgalle, d. h. die Salze, welche bei der Glasbildung nicht zersetzt worden sind und sich mit der Glasmasse nicht verbunden haben, wird gewöhnlich abgeschäumt, ungeachtet sie durch eine lange anhaltende Hitze gänzlich verflüchtigt werden könnte, denn die schwefelsauren Salze würden allmälig zersetzt, das Chlorkalium oder Chlornatrium aber verflüchtigt werden. Wird die Glasgalle nicht auf das sorgfältigste entfernt, so erhält man ein blasiges, trübes Glas. — Die vollkommen geschmolzene, dünnflüssige Glasmasse lässt man bis auf eine starke Rothglühhitze sich abkühlen, worauf sie verblasen wird. Die Glashäfen müssen aus einem sehr feuerfesten und reinem Thon gefertigt seyn; der Glasofen ist ein Windofen, der mit flammenden Brennmaterialien (Holz oder Steinkohle) erhitzt wird. Alle Artikel, selbst das gemeine Fensterglas (nur allein die grösseren Spiegel werden *gegossen*) werden aus einer durch Blasen gebildeten hohlen Kugel geformt, wozu man sich einer einfachen hohlen eisernen Röhre bedient, mit der eine hinreichende Menge von geschmolzenem Glas, welches an der Röhre hängen bleibt, aus dem Glashafen heraus genommen wird u. s. f.

Die fertige Waare muss *verkühlt*, d. h. ganz allmälig abgekühlt werden. Alle Glasartikel, mit Ausnahme der ganz dünnen und überall gleichförmig dicken, müssen dieser Operation unterworfen werden, weil sie sonst bei dem geringsten Temperaturwechsel, beim schwächsten Ritzen, und selbst oft ohne eine wahrnehmbare äussere Ursache springen würden. Man erhitzt

sie daher in dem sogenannten Kühlofen, jedoch nicht bis zum Erweichen des Glases, und bringt die Waare allmälig von heisseren Stellen an kühlere, bis sie kalt genug ist, um herausgenommen werden zu können. Ein schlecht verkühltes und desswegen zu verschiedenen Zwecken unbrauchbares Glas kann dadurch ganz brauchbar gemacht werden, dass man es in Wasser legt, und das Wasser allmälig bis zum Sieden erhitzt, hierauf das Glas mit dem Wasser so langsam als möglich erkalten lässt. — Die Sprödigkeit des nicht verkühlten Glases sieht man am auffallendsten an den *Bologneser Phiolen* und den *Ruperts Tropfen*. Erstere sind kleine Flaschen, die am Boden viel dicker als oben sind. Man kann mit einem starken Hammer auf diesen Boden schlagen, ohne dass die Flasche zerbricht; lässt man aber einen scharfen Körper, z. B. einen Splitter eines Feuersteins, in die Flasche fallen, so springt der Boden entweder sogleich, oder nach einiger Zeit, gerade über seinem dicksten Theil ab und fällt weg. Der Rupertstropfen wird aus einem massiven Klümpchen von grünem Bouteillenglas gemacht, welches man rothglühend in Wasser wirft, er stellt daher einen abgerundeten Klumpen dar, der sich in einen beinahe haardünnen Schwanz endigt. Dieser massive Klumpen erträgt an seinem dicken, abgerundeten Ende sehr starke Schläge, ohne Schaden zu leiden; bricht man aber den kleinsten Theil des Schwanzes ab, so zerberstet das Ganze mit einem Knall, und zerfällt zu einem sandigen Pulver, so dass die Hand, welche den Tropfen fasst, wegen der Kleinheit der Glasfragmente nicht im geringsten beschädigt wird. Diese Sprödigkeit verliert sich gänzlich, wenn man die Bologneser Flasche von neuem erhitzt und langsam abkühlt, oder den Rupertstropfen so stark rothglüht, dass er weich wird, und dann von selbst erkalten lässt. — Eine merkwürdige Veränderung erleidet die Textur des Glases, und zwar vorzugsweise die des grünen Bouteillenglases, welches blos aus Sand, Kalk und Asche bereitet wird, wenn man es längere Zeit einer mässigen Rothglühhitze, oder auch einer noch höheren Temperatur, die jedoch *unter* dem Schmelzpunkt des Glases liegen muss, aussetzt. Um diese Veränderung hervorzubringen, umgibt man das Glas in einem Tiegel von allen Seiten mit Sand, oder Gyps, oder gebrannten Kno-

chen u. s. f., welche Körper übrigens blos dazu dienen, das Glas während des Processes zu unterstützen, und zu bewirken, dass es seine Form nicht verliere, denn die Veränderung erfolgt auch, wenn ein Stück Glas, ohne mit einem fremden Körper umgeben zu seyn, in einem Tiegel befestigt wird. Das Glas wird mehrere Stunden glühend erhalten, jedoch so, dass es nicht schmilzt; die veränderte Textur zeigt sich zuerst an jeder Oberfläche und schreitet von da gegen die Mitte vor. Zuerst wird das Glas an seiner Oberfläche bläulich und verliert an Durchsichtigkeit, hierauf wird es allmälig weiss und undurchsichtig, sein Bruch ist nicht mehr glasartig, sondern faserig, mit nahe einander gleichlaufenden Fasern. Allmälig wird es durch und durch undurchsichtig und faserig, von trübweisser Farbe; die Fasern nehmen von den Seiten gegen die Mitte zu eine regelmässige Lage gegen einander an; da, wo die Fasern von beiden Seiten zusammentreffen, bildet sich eine Art von Theilungs-Ebene. Ein länger anhaltendes Feuer bringt eine weitere Textur-Veränderung hervor: die Fasern werden an ihren äussern Enden in Körner getheilt, welche Veränderung allmälig ihrer ganzen Länge nach statt findet; die ganze Masse tritt von dem *fasrigen* Zustand in den *körnigen* über, wie gewöhnliches Porzellan. Man hat daher dem so veränderten Glas den Namen *Reaumursches Porzellan* gegeben. Bei noch weiterer Einwirkung der Hitze werden die Anfangs feinen und glänzenden Körner grösser und matter, von einem compacten Zustand gehen sie in einen porösen über und verwandeln sich zuletzt in eine zerreibliche, einer schwach zusammenhängenden Masse von weissem Sand ähnliche Masse, welche sich von dem Sand, in welchem sie eingebettet war, kaum unterscheiden lässt. Ein so verändertes Glas ist, so lange es in dem faserigen Zustand sich befindet, bedeutend härter, so dass es mit Stahl Funken gibt, was grünes Bouteillenglas nicht leicht thut, dass es gewöhnliches Glas leicht schneidet und kaum von der Feile angegriffen wird. Auch widersteht es dem Wechsel der Temperatur weit besser, springt nicht, wenn man es von eiskaltem in siedend heisses Wasser bringt, wird von den schärfsten Flüssigkeiten nicht angegriffen. Bei einer noch höheren Temperatur schmilzt das so veränderte Glas, jedoch schwieriger als gewöhn-

liches Glas. — Diese Texturveränderung hat blos darinn ihren Grund, dass das Glas von einem nicht-krystallinischen in einen krystallinischen Zustand übergeht, denn es nimmt weder an Gewicht zu noch ab.

Das weisse undurchsichtige Glas wird aus einem gewöhnlichen Glas dargestellt, das entweder durch Zinnoxyd oder durch gebrannte Knochen (phosphorsauren Kalk) undurchsichtig gemacht wird. Im ersten Fall wird es *Email*, im zweiten *Beinglas*, *Milchglas* genannt.

Noch muss ich hier des sogenannten *Wasserglases* erwähnen, das zwischen eigentlichem Glas und Kieselfeuchtigkeit in der Mitte steht, mehr Alkali als ersteres, weniger als letzteres enthält. Dieses Wasserglas lässt sich sowohl aus Kali als aus Natron, welche mit Kieselsäure verbunden werden, darstellen. 15 Th. feines Quarzpulver werden mit 10 Th. kohlensaurem Kali und 1 Th. Kohle geglüht, welche letztere dadurch, dass sie sich mit der Kohlensäure des Salzes zu Kohlenoxydgas verbindet, die Austreibung dieser Säure durch Kieselerde erleichtert. Die erhaltene blasige, harte, von überschüssiger Kohle grauschwarze Glasmasse wird gepulvert, mit 5 Th. Wasser gekocht, worinn sie sich langsam, doch innerhalb 4 Stunden fast vollständig löst, wenn das Glaspulver nach und nach in das zuvor ins Sieden gebrachte Wasser eingetragen und beständig umgerührt wird. Fängt die Flüssigkeit an concentrirt zu werden, so bekommt sie auf ihrer Oberfläche eine Haut, die sich beim Umrühren wieder löst. Im concentrirten Zustand hat die Flüssigkeit die Consistenz eines dünnen Syrups, ist klebrig, etwas trübe, von 1.24 bis 1.25 specif. Gew. und erhält sich, ohne von der Luft zersetzt zu werden, in bedeckten Gefässen, wird aber in verdünnterem Zustand von der Kohlensäure der Luft zersetzt. Bei stärkerem Abdampfen wird sie zähe und lässt sich, gleich geschmolzenem Glase, in Fäden ziehen. Wird sie bei gelinder Wärme völlig eingetrocknet, so bleibt eine farblose, durchsichtige, spröde Masse, von muschligem, glasglänzendem Bruch, die nur weicher als Glas ist, schwach alkalisch schmeckt und alkalisch reagirt, von der Kohlensäure der Luft aber nicht zersetzt wird. In kaltem Wasser löst sich diese Masse äusserst langsam, leicht in kochendem; die wässrige Lösung wird durch Al-

kohol niedergeschlagen. Hat man sich daher eines unreinen Kalis zur Darstellung dieses Wasserglases bedient, so kann man dadurch, dass man das Glas in Wasser löst und wenig Alkohol zusetzt, welcher das Wasserglas, nicht aber die fremden Salze fällt, das Wasserglas rein erhalten. — Man hat die Auflösung dieses Wasserglases als ein Mittel vorgeschlagen, um Holz, Tapeten, Zeuge, welche damit überstrichen werden, schwer entzündlich und unvermögend zu machen, die Verbrennung weiter fortzupflanzen, was besonders bei Theater-Decorationen von Wichtigkeit ist.

Von dem Kalk.

Nächst dem Kali und Natron ist der *Kalk*, den einige Chemiker zu den alkalischen Erden zählen und *Kalkerde* nennen, das wichtigste der Alkalien. Das Calcium kommt wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff, Chlor u. s. f. nie isolirt in der Natur vor, dagegen findet sich das Calciumoxyd (Kalk), zwar, wegen seiner grossen Verwandtschaft zu Säuren, ebenfalls nie isolirt, aber in Verbindung mit verschiedenen Säuren in ungeheurer Menge in der Natur, namentlich in Verbindung mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Auch als kieselsaures Salz kommt der Kalk theils für sich, theils mit andern kieselsauren Salzen verbunden, in einer Menge von Mineralien vor. Ziemlich häufig kommt auch das Calcium als Fluorcalcium (Flussspath) und als Chlorcalcium vor.

Der kohlensaure Kalk ist zur Darstellung des reinen Kalks mehr als andere Verbindungen dieses Alkalis geeignet; er ist das bei weitem am meisten verbreitete Kalksalz und findet sich in ungeheurer Menge in der unorganischen und auch in sehr grosser Menge in der organischen Natur. Er kommt in allen Gebirgsformationen, von den Urgebirgen bis auf die jüngsten Gebilde herab, als Kalkspath, dichter Kalkstein, Marmor, Kreide, Kalktuff vor; ungeheure Ge-

birgsmassen bestehen ausschliessend aus kohlensaurem Kalk; fast in allen Quellwassern findet sich kohlensaurer Kalk in Kohlensäure gelöst: solche Wasser trüben sich daher beim Sieden, indem die Kohlensäure, welche die Auflösung des für sich im Wasser unlöslichen kohlensauren Kalks bewirkte, gasförmig entweicht. Der kohlensaure Kalk macht den Hauptbestandtheil der Gehäuse der Würmer aus, so z. B. der Madreporen, Korallen, Perlen, Austerschaalen und anderer Schneckenschaalen, des Os sepiae u. s. f., ferner der Eierschaalen, auch findet er sich in den Knochen (neben phosphorsaurem Kalk) u. s. f.

Die Darstellung eines *reinen* Kalks ist äusserst einfach, da der kohlensaure Kalk schon beim blossen Glühen die Kohlensäure verliert. Will man ganz reinen Kalk erhalten, so brennt man einen ganz reinen kohlensauren Kalk (am besten Stücke von Carrara Marmor, die man sich von Bildhauern verschaffen kann) zwischen glühenden Kohlen. Die graue Rinde von Asche u. s. f. kratzt man ab, und bricht jedes Stück in zwei, um zu untersuchen, ob es durch und durch gebrannt ist. — Bringt man, um die Verunreinigung auf der Oberfläche zu vermeiden, den kohlensauren Kalk in einen bedeckten Platintiegel, so entweicht die Kohlensäure nur äusserst schwierig, weil, sobald eine Portion derselben durch die Hitze ausgetrieben ist, diese der weiteren Entwicklung der Säure ein Hinderniss in den Weg legt, indem die Kohlensäure, wie dieses bei allen übrigen Gasarten der Fall ist, in ihrer eigenen Atmosphäre nicht verdampfen kann; jede andere Gasart ist aber wie ein luftleerer Raum für die Kohlensäure zu betrachten, in welchem sie ungehindert verdampft. Daher brennt sich der kohlensaure Kalk in offenem Feuer, wo die Kohlensäure entweichen kann, schnell kaustisch; daher brennt er sich auch schnell kaustisch, wenn man durch denselben, während er glüht, eine andere Gasart durchtreibt. Am bequemsten sind hierzu Wasserdämpfe, und man kann sich mit grossem Vortheil des Wassers bedienen, um auch in einem verschlossenen Gefäss den Kalk kaustisch zu brennen. Zu dem Ende glüht man in einem

verschlossenen Platintiegel kohlensauren Kalk, setzt nachher wenig Wasser zu, womit sich die geringe Menge des gebildeten kaustischen Kalks zu einem Hydrat verbindet, und glüht nun von neuem. Das Wasser des Kalkhydrats verdampft leicht (wohl auch aus dem Grunde, weil das specif. Gewicht der Wasserdämpfe viel geringer ist, als das der atmosphärischen Luft), und mit den Wasserdämpfen entweicht nun auch die Kohlensäure des unzersetzt gebliebenen kohlensauren Kalkes viel leichter. — Der gebrannte Kalk muss in einer gut verkorkten Glasflasche aufbewahrt werden. Im Grossen verbindet man entweder das Kalkbrennen mit der Ziegelbrennerei, oder man brennt den Kalk in eigenen Oefen.

Der reine Kalk ist weiss, leicht zu pulvern. Er scheint zwar in ganzen Stücken wegen seiner durch den Verlust von Kohlensäure bewirkten Porosität sehr leicht zu seyn, ist aber in der That sogar schwerer als kohlensaurer Kalk, denn sein specif. Gew. ist = 3,08. Durch die gewöhnlichen Mittel lässt sich der reine Kalk nicht schmelzen, wird aber durch Sauerstoffgas auf Kohle u. s. f. zum Schmelzen gebracht, wobei er jedoch gewöhnlich nur an den Kanten, unter Verbreitung des schönsten Lichtes und ohne zu verdampfen, schmilzt.

Mit Wasser verbindet sich der Kalk zu einem Hydrat. Bei dieser Verbindung entwickelt sich eine so bedeutende Hitze, dass selbst Schiesspulver entzündet werden kann, das man auf den Kalk streut, nachdem man denselben so lange in Wasser getaucht hat, bis er sich erwärmt, und nachdem die Entwicklung von Wasserdämpfen aufgehört hat. Selbst mit Eis erhitzt sich der Kalk bis zu 100°. Die dabei sich entwickelnden Wasserdämpfe reissen eine bedeutende Menge von Kalk mit sich fort, daher der laugenartige Geruch. Der mit Wasser zu einem trockenen Hydrat verbundene Kalk wird *gelöschter Kalk*, der wasserfreie Kalk aber *ungelöschter Kalk*, *lebendiger Kalk* genannt. — Man löscht den gebrannten Kalk entweder auf die Weise, dass man ihn

in einem Korb einige Zeit in Wasser taucht und ihn herauszieht, so bald er anfängt, sich zu erwärmen, oder dadurch, dass man ihn allmälig, mit kleinen Portionen Wasser auf einmal, befeuchtet. Anfangs wird das Wasser augenblicklich verschluckt, später weniger schnell; bald erhitzt sich der Kalk, es entwickeln sich Wasserdämpfe, er bekommt Risse, sein Volumen vergrössert sich bedeutend; er zertheilt sich und verwandelt sich in Pulver. Wenn man auf einmal viel Wasser zugiesst, so erhält man den gelöschten Kalk nicht in einem so fein zertheilten Zustand, weil sich die Masse in diesem Fall nicht merkbar erhitzt, mithin keine Wasserdämpfe sich entwickeln, deren Entwicklung offenbar zur feinen Zertheilung des Kalks wesentlich, übrigens auf eine rein mechanische Weise, beiträgt. — Auch an der Luft zerfällt der gebrannte Kalk allmälig, indem er Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht. Die Kohlensäure der Luft zersetzt nach und nach das anfangs gebildete Kalkhydrat, und zuletzt bleibt blosser kohlensaurer Kalk. Das so erhaltene Kalkpulver wird *zerfallener Kalk* genannt; es ist ein Gemeng von Kalkhydrat und kohlensaurem Kalk, welches von letzterem um so mehr enthält, je länger der Kalk an der Luft gelegen hatte. Das Kalkhydrat lässt sich auch in regelmässigen 6seitigen, gerade abgestumpften Säulen krystallisirt erhalten, wenn man ein Gefäss mit Kalkwasser und ein anderes mit Vitriolöl unter eine unten zu verschliessende Glocke bringt, um das Eindringen der Kohlensäure der Luft zu verhindern, und das Vitriolöl erneuert, so bald es mit Wasser überladen ist; das von dem Kalkwasser wegdampfende Wasser wird von dem Vitriolöl aufgenommen. Dieses krystallisirte Kalkhydrat enthält nicht mehr Wasser, als das nicht krystallisirte Hydrat, und der Kalk unterscheidet sich in dieser Beziehung von Kali, Natron, Baryt, Strontian, welche sämmtlich in ihrem krystallisirten Zustand neben Hydratwasser eine besondere Portion Krystallwasser enthalten. Auch dadurch, dass das Kalkhydrat in schwacher Glühhitze das Wasser verliert, unterscheidet es sich

wesentlich von den Hydraten des Kalis, Natrons, Baryts, Strontians, welche das Hydratwasser in der Glühhitze nicht fahren lassen.

Der Kalk ist im Wasser in geringer Menge auflöslich und zwar in kaltem mehr als in heissem: eiskaltes Wasser löst nahe doppelt so viel Kalk auf als siedendes. Das bei 0° gesättigte Kalkwasser setzt daher, wenn es in einer Retorte zum Sieden gebracht wird, viel Kalkhydrat in kleinen undeutlichen Krystallen ab. — Die Auflösung des Kalkhydrats in Wasser, *Kalkwasser*, *aqua calcis vivae*, ist eine farblose, schwach alkalisch und herb schmeckende Flüssigkeit, die sich an der Luft mit einer Rinde von kohlensaurem Kalk bedeckt, welche zu Boden fällt, worauf eine neue sich bildet u. s. f., bis endlich reines Wasser bleibt. *Kalkmilch* nennt man ein dünnflüssiges, *Kalkbrei* ein dickflüssiges Gemeng von ungelöstem Kalkhydrat mit Kalkwasser; wegen der geringen Löslichkeit des Kalkhydrats in Wasser wendet man den Kalk häufig in einer solchen Form an.

Es ereignet sich bisweilen, dass sich der gebrannte Kalk nicht mit Wasser löscht und im Wasser unauflöslich ist. Dieser Fall kann blos dann vorkommen, wenn der kohlensaure Kalk fremde Beimengungen enthielt und einer zu hohen Temperatur ausgesetzt worden war; dann sintert der Kalk zusammen, verbindet sich innig mit den Substanzen, und ist desswegen nicht mehr fähig, mit Wasser eine chemische Verbindung einzugehen und sich mit demselben zu erwärmen; man sagt daher: der Kalk sey *todtgebrannt*. Der rohe Kalk ist daher zum Brennen um so tauglicher, je reiner er ist, was man daran erkennt, dass er, in verdünnter Salpetersäure gelöst, nichts oder sehr wenig unaufgelöst zurücklässt; ein guter Kalk erträgt für sich die stärkste Weissglühhitze, ohne sich todt zu brennen.

Die Anwendungen, welche man von dem Kalk macht, sind äusserst mannigfaltig: ich führe hier nur die wichtig-

wichtigsten an. — Die grösste Menge Kalk wird zur Bereitung des Mörtels verwendet, den man theils zu Bauten in der Luft, (*Luftmörtel*), theils zu Bauten unter Wasser (*Wassermörtel, hydraulischer Mörtel*) gebraucht. —

Die Natur des Kalks, welcher zur Darstellung des *Luftmörtels* brauchbar ist, ist von der Natur desjenigen sehr wesentlich verschieden, welcher hydraulischen Mörtel gibt. Der Luftmörtel wird bekanntlich aus gelöschtem Kalk, den man mit quarzigem Sand und Wasser durcharbeitet, dargestellt. Man bedient sich desselben, um die verschiedenen Steine gewöhnlicher Gebäude mit einander so zu verbinden, dass sie mittelst des Mörtels eine fest zusammenhängende Masse bilden. Zu dem Ende wird die Oberfläche der Steine nass gemacht, damit sie nicht zu schnell die Feuchtigkeit des Mörtels anschlucke, und von diesem wird ein Ueberschuss zwischen die zu verbindenden Steine gebracht, um alle Zwischenräume gehörig auszufüllen; dieser Ueberschuss wird dadurch, dass man die Steine gegen einander drückt, wieder entfernt. — Die Wirkungsart des Mörtels ist folgende. Das in ihm enthaltene Wasser sättigt sich mit Kalk; dieser wird durch die Kohlensäure der Luft als kohlensaurer Kalk, in Form von Häuten, auf den Sand und die Steine niedergeschlagen; das Wasser sättigt sich von neuem mit Kalk u. s. f. Der so niedergeschlagene kohlensaure Kalk bildet mit dem Sand und den Steinen vermöge einer sehr innigen Adhäsion eine fest zusammenhängende Masse. Der Kalk des Mörtels verwandelt sich auf diese Weise allmälig in kohlensauren Kalk, der aber keine pulverförmige, sondern vielmehr eine blättrige, vielleicht zum Theil sogar krystallinische Beschaffenheit hat; nie wird aber, selbst nach Jahrhunderten nicht, der ganze Kalkgehalt des Mörtels in kohlensauren Kalk verwandelt, weil die gebildete Kruste von kohlensaurem Kalk dem Eindringen der Kohlensäure ein Hinderniss in den Weg legt. Ein scharfer Grubensand gibt, wie sich im Voraus erwarten lässt, einen besseren Mörtel, als abgerundeter Flusssand. —

Hydraulischer Kalk wird ein gebrannter Kalk genannt, welcher der Wirkung des Wassers widersteht, mit Wasser wenig Wärme entwickelt, welcher ferner, indem er Wasser ab-

sorbirt, sein Volumen nicht bedeutend vergrössert und einen *kurzen* Teig gibt, der nach einigen Tagen unter Wasser erhärtet. Ein solcher hydraulischer Kalk ist daher selbst schon ein Mörtel. Diese Eigenschaften, welche der reine Kalk nicht besitzt, der sich vielmehr ganz im Wasser lösen würde, sind durch einen Thon- oder vielmehr Kieselerde-Gehalt des Kalks bedingt. Enthält ein Kalk ungefähr 10 proc. Thon (Kieselsäure mit Thonerde theils chemisch verbunden, theils vielleicht nur gemengt), so ist er in mittlerem Grade hydraulisch; enthält er dagegen 20—30 proc. Thon, so bemerkt man an demselben die hydraulischen Eigenschaften auf eine ganz ausgezeichnete Weise. Es ist durch directe Versuche erwiesen, dass kein Gemenge, in welchem nicht Kieselsäure einen Bestandtheil ausmacht, hydraulische Eigenschaften erhält, dass aber ein Gehalt von Alaunerde und noch mehr von Bittererde die hydraulischen Eigenschaften erhöht, während Eisen- und Mangan-Oxyd, welche man früher als die Ursache der hydraulischen Eigenschaften des Kalks betrachtet hatte, nichts zum Festwerden des Kalks beitragen. Kieselsäure allein kann übrigens einen ausgezeichnet hydraulischen Kalk liefern (Kalk von Sénonches in Frankreich, der nichts anders als kieselsaurer Kalk mit Ueberschuss an Kalk ist); Bittererde allein aber, oder mit Eisen- und Mangan-Oxyd gemengt, gibt blos einen magern Kalk, ohne demselben hydraulische Eigenschaften mitzutheilen. *Mager* wird ein Kalk genannt, mit welchem sich eine geringere, *fett* ein solcher, mit welchem sich eine grössere Menge von Sand incorporiren lässt. Man hat in neueren Zeiten die hydraulischen Kalke künstlich dargestellt, indem man ein sehr inniges Gemenge aus reinem kohlensaurem Kalk und der gehörigen Menge von Thon mit Wasser zu Kugeln formte, und diese in Kalköfen brannte. Würde dabei die Hitze zu sehr erhöht werden, so würde der Kalk sich todt brennen und unbrauchbar werden. — Ein hydraulischer Kalk ist also wesentlich entweder als kieselsaurer Kalk, oder als kieselsaurer Kalk und kieselsaure Alaunerde, oder als kieselsaurer Kalk und kieselsaure Bittererde, immer mit grossem Ueberschuss von Kalk verbunden, zu betrachten. Diese kieselsauren Verbindungen scheinen dadurch, dass sie mit Wasser zu wasserhaltigen Zusammensetzungen sich verbinden, unter Wasser zu erhärten.

Ein solcher im Wasser erhärteter Kalk scheint daher eine Verbindung von wasserhaltigem kieselsaurem Kalk (häufig neben wasserhaltiger kieselsaurer Alaun- und Bitter-Erde) mit Kalkhydrat zu seyn, welches letztere wahrscheinlich durch die im Wasser gelöste Kohlensäure allmälig in kohlensauren Kalk sich verwandelt. Der kieselsaure Kalk, der einzige ganz wesentliche Bestandtheil des hydraulischen Kalks, kann auch, wie wir bald sehen werden, auf *nassem* Wege hervorgebracht werden. Die Römer bauten bekanntlich in der Bay von Bajä sehr viel unter Wasser, was ihnen durch die Entdeckung der *Pozzolana* möglich wurde. Die Pozzolana ist eine lockere, fast zerreibliche Masse von schmutziger, gelblicher, aschgrauer, bräunlicher oder röthlicher Farbe, ein vulkanischer Tuff, der durch Wasser fortgeschlämmt wurde, und sich aus diesem wieder abgesetzt hat. Glücklicherweise fand sich dieser Tuff gerade in der Nähe von Bajä bei der Stadt Puteoli; man nannte ihn daher *pulvis puteolanus.* Die Pozzolana, welche nichts anders ist, als ein durch vulkanisches Feuer erhärteter eisenschüssiger Thon, und welche sich in der Nähe des Vesuvs, so wie in der vulkanischen Umgegend von Rom findet, hat die Eigenschaft, sogar mit fettem (reinem) Kalk unter Wasser zu erhärten. Man hat später gefunden, dass andere vulkanische Steinarten, wie Trass, Basalt u. s. f., der Pozzolana ähnlich wirken. Endlich hat man sogar gefunden, dass Sandarten, die eine bedeutende Menge von Thon (30 und mehr proc.) enthalten, mit fettem Kalk gemengt, unter Wasser erhärten, wobei jedoch ein mässiges Calciniren die Wirkung verstärkt. Die Wirkung aller dieser Substanzen scheint hauptsächlich darauf zu beruhen, dass sich ein Theil Kieselerde derselben mit Kalk zu wasserhaltigem kieselsaurem Kalk verbindet, denn alle besitzen die Eigenschaft in einem mehr oder weniger ausgezeichneten Grad, dem Kalkwasser, mit welchem sie in Berührung gebracht werden, den Kalk zu entziehen. Man hat demnach gar nicht nöthig, das Gemenge von Kalk und Thon zusammen zu glühen, sondern kann einen solchen thonhaltigen Sand, mit Kalk gemengt, ohne weitere Vorbereitung, als Wassermörtel gebrauchen. In den Pozzolanen, dem Trass, Basalt u. s. f. findet sich ein grosser Theil der Kieselerde in einer loseren Verbindung, da diese Körper mit

Säuren gelatiniren, und sie möchte daher in diesem Zustand geneigter seyn, mit Kalk Verbindungen einzugehen. Uebrigens hat man in Beziehung auf den Wassermörtel Erfahrungen gemacht, die, wenn sie genau sind, bis jetzt auf keine Weise erklärt werden können, namentlich, dass ein an freier Luft gebrannter Thon weit kräftiger wirkt, als ein in verschlossenen Gefässen gleich stark gebrannter. Dieser in technischer Beziehung so höchst wichtige Gegenstand verdient daher immer noch mehr durch Versuche aufgeklärt zu werden.

Der merkwürdigste hydraulische Kalk ist der in neueren Zeiten unter dem Namen: *römisches Cement* bekannt gewordene, dessen Eigenschaften man nur anzugeben braucht, um den ausserordentlichen Nutzen zu erkennen, den er beim Bauen unter Wasser gewährt. Dieses Cement erhärtet in weniger als ¼ Stunde, und zwar sowohl in der Luft, als mitten im Wasser, wenn man es zuvor mit Wasser zu einem etwas consistenten Teig angerührt hat, ohne dass man irgend eine andere Substanz damit zu mengen brauchte. Es wird fester, wenn es beständig feucht erhalten wird, als wenn es trocken bleibt, und seine Festigkeit nimmt mit der Zeit zu; es zieht sich beim Festwerden nicht merkbar zusammen, bekommt keine Risse oder Sprünge. Mit porosen Körpern verbindet es sich vollkommener als mit dichten, und es muss mit Sorgfalt aufgetragen, und wenn es einmal angerührt ist, schnell verbraucht werden. In Fällen, wo man nicht Gelegenheit hat, das Wasser völlig entfernt zu halten, ist dieses Cement von besonders grossem Nutzen. Mit Sand gemengt kann es anstatt des gewöhnlichen Luftmörtels angewendet werden, und leistet auch hier vortreffliche Dienste. — Der Kalkstein, welcher in England dieses Cement liefert, ist sehr reich an Thon, dicht, feinkörnig, zähe, von Farbe graubraun, nimmt schöne Politur an. Specif. Gew. = 2.59. Man brennt ihn wie gewöhnlichen Kalk, aber vorsichtig, damit er nicht eine anfangende Schmelzung erleide und sich todt brenne. Er besteht aus 65.7 kohlensaurem Kalk, 0.5 kohlensaurer Bittererde, 6.0 kohlensaurem Eisenoxydul, 1.6 kohlensaurem Manganoxydul, 18.0 Kieselerde, 6.6 Alaunerde, 1.2 Wasser. Auch in Russland und Frankreich hat man Kalkarten entdeckt, welche durch Brennen römisches Cement liefern.

Der Kalk wird ferner in grosser Menge zur Darstellung der Seifensiederlauge gebraucht, d. h. zur Darstellung des kaustischen Kalis und Natrons; bei der Fabrikation des Glases zugesetzt, u. s. f.

Von den Kalksalzen will ich hier nur noch kurz des schwefelsauren Kalks erwähnen, weil sich diese Substanz durch ihre Eigenschaften an den Mörtel gewissermassen anschliesst. Der schwefelsaure Kalk kommt in der Natur am häufigsten in Verbindung mit Krystallwasser (Gyps), seltener in wasserfreier Form (Anhydrit) vor. Nur der wasserhaltige schwefelsaure Kalk ist zu technischen Zwecken anwendbar, indem er, nachdem man ihm sein Krystallwasser durch mässige Hitze entzogen hat, und ihn hierauf gepulvert mit Wasser anrührt, das verlorene Wasser wieder aufzunehmen und mit demselben eine feste Masse zu bilden fähig ist; während der natürliche wasserfreie schwefelsaure Kalk keine bedeutende Verwandtschaft zum Wasser besitzt, und nur höchst langsam Wasser aufnimmt. Der Gyps verliert sein Krystallwasser schon einige Grade über dem Siedpunkt des Wassers (bei + 115°); erhitzt man denselben aber zu stark, macht man ihn namentlich rothglühend, so verliert er seine Verwandtschaft zum Wasser grösstentheils, erhärtet nicht mehr im Wasser, und löst sich nur äusserst langsam in demselben auf. Das Brennen des Gypses muss daher mit vieler Sorgfalt geschehen; im Kleinen verrichtet man es am besten in Pfannen, in welchen der Gyps unter Umrühren über glühenden Kohlen erhitzt wird. Der gebrannte Gyps muss an einem trockenen Ort aufbewahrt werden, weil er an einem feuchten durch Anziehung von Wasser seine Eigenschaften verlieren würde. — Man wendet den gebrannten Gyps in grosser Menge beim Bauen an, da man mittelst desselben Körper von der verschiedensten Form zu einer Masse verbinden kann. *Reiner* Gyps wird bei feinen Modellir-Arbeiten gebraucht, z. B. um Gypsabdrücke von Statuen

zu machen; man erhält zuerst mittelst Gummiwasser und Gyps einen hohlen Abdruck, und giesst nun in diese Form, nachdem man sie, um das Anhängen zu vermeiden, mit Oel getränkt hat, einen neuen Gypsbrei, welcher jetzt die Form des Originals wieder gibt. — Der gebrannte Gyps ist auch die Basis des sogenannten *Stuccos* und der Stubendecken. Man bereitet den Stucco, indem man gebrannten Gyps mit einer Auflösung von Tischlerleim anrührt; die getrocknete Masse ist hart und politurfähig. — Wichtig ist ferner die Anwendung, die man von dem Gyps, besonders dem gebrannten, als Dünger in der Landwirthschaft macht.

Von dem Baryt.

Nächst dem Kalk verdient unter den alkalischen Erden der Baryt hier noch eine kurze Erwähnung. Dieses Alkali ist vor allen übrigen Salzbasen dadurch ausgezeichnet, dass es mit Schwefelsäure eine in Wasser und in Säuren völlig unlösliche Verbindung bildet; nur allein der dem Baryt auch in andern Beziehungen sehr ähnliche Strontian, so wie das Bleioxyd bilden mit Schwefelsäure Verbindungen, die in Wasser und in Säuren ebenfalls sehr wenig löslich sind.

Der Baryt kommt in der Natur hauptsächlich in Verbindung mit Schwefelsäure in dem *Schwerspath* vor; ausserdem findet er sich, jedoch viel seltener, in Verbindung mit Kohlensäure als *Witherit*; beide Verbindungen sind im Wasser, erstere, wie schon bemerkt, auch in Säuren unlöslich. Mit mehreren anderen Säuren, namentlich mit Salpetersäure, Salzsäure, Hydrothionsäure, Essigsäure u. s. f. bildet der Baryt im Wasser auflösliche Salze. Dadurch, dass die Verbindung des Baryts mit Schwefelsäure in Wasser und in Säuren unlöslich ist, erhält man an dem reinen Baryt, so wie an den im Wasser löslichen Barytsalzen ein vortreffliches Mittel, die Gegenwart der Schwefelsäure in Auflösungen zu erkennen, es mag diese Säure frei oder mit Salzbasen verbunden darinn enthalten seyn. —

Aus dem schwefelsauren Baryt wird der reine Baryt und die auflöslichen Barytsalze am besten auf folgende Art dargestellt: Ein inniges Gemeng von 8 Th. geschlämmtem Schwerspath, 1 Th. Kohle und 2 Th. Harz oder Mehl wird in einem bedeckten Tiegel über eine Stunde lang einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. — Das Harz oder Mehl sind kohlehaltige Substanzen, welche schmelzen, ehe sie sich verkohlen, und dadurch wird die Kohle, welche sie liefern, mit dem Schwerspathpulver in eine innigere Berührung gebracht. — Der schwefelsaure Baryt wird so unter Bildung von Kohlenoxydgas in Schwefelbaryum verwandelt; dieses löst sich in Wasser, mit welchem es in einem Glasgefäss bei abgehaltener Luft digerirt wird, mit Zurücklassung des unzersetzten Schwerspaths und der überschüssigen Kohle zu hydrothionsaurem Baryt oder als Schwefelbaryum auf, aus welchem der reine Baryt und alle Verbindungen desselben leicht dargestellt werden können. Setzt man zu der Auflösung eine andere Säure, so entwickelt sich Hydrothionsäure und es bildet sich eine Verbindung der zugesetzten Säure mit Baryt. — War bei der Auflösung des Schwefelbaryums in Wasser die Luft nicht vollkommen ausgeschlossen, so verbindet sich der Wasserstoff eines Theils der Hydrothionsäure mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser, der mit diesem Wasserstoff verbundene Schwefel scheidet sich aber nicht aus, sondern tritt mit einem andern Theil Hydrothionsäure zu hydrothioniger Säure in Verbindung, und die Auflösung enthält nun neben hydrothionsaurem Baryt etwas hydrothionigsauren Baryt und freien Baryt. Setzt man daher eine Säure zu, so wird sowohl die Hydrothionsäure als die hydrothionige Säure ausgeschieden, welche letztere aber in Hydrothionsäure und niederfallenden Schwefel zersetzt wird *). — Stellt man aus dem

*) Dass beim blossen Rothglühen eines Gemenges von schwefelsaurem Baryt mit Kohle, Schwefelbaryum mit Ueberschuss von Schwefel neben Baryt gebildet werde, und hieraus allein die Fällung von Schwefel erklärt werden könne, wenn die Auflösung durch Säuren zersetzt wird, ist oben (S. 334.) angeführt worden.

hydrothionsauren Baryt salpetersauren dar, so erhält man durch Glühen dieses letzteren reinen Baryt, indem die Salpetersäure zersetzt und verflüchtigt wird; oder wenn man den wässrigen hydrothionsauren Baryt durch kohlensaures Kali zersetzt, so erhält man, neben im Wasser löslichem hydrothionsaurem Kali, unauflöslichen kohlensauren Baryt, welcher sich durch heftiges Glühen mit Kohle, unter Entwicklung von Kohlenoxydgas, in reinen (kaustischen) Baryt verwandelt, denn der kohlensaure Baryt verliert durch blosses Glühen, gerade wie kohlensaures Kali und Natron, die Kohlensäure nicht. — Man kann auch den Schwerspath durch Glühen mit kohlensaurem Kali oder Natron, sogar durch blosses Kochen mit kohlensaurem Kali und Wasser, zersetzen: es bildet sich unauflöslicher kohlensaurer Baryt und auflösliches kohlensaures Alkali, welche durch Behandlung mit Wasser und Filtriren getrennt werden können; die Zersetzung ist aber nie vollständig, indem immer unzersetzter schwefelsaurer Baryt mit dem kohlensauren Baryt gemengt erhalten wird; setzt man aber eine Säure zu, welche mit dem Baryt ein auflösliches Salz bildet, so wird blos der kohlensaure Baryt zersetzt und aufgelöst, während der schwefelsaure ungelöst bleibt. Ist die zugesetzte Säure Salpetersäure, so erhält man salpetersauren, und aus diesem reinen Baryt; war es eine andere Säure, z. B. Salzsäure, so lässt sich der salzsaure Baryt durch kohlensaures Kali in kohlensauren Baryt verwandeln, und aus diesem durch Glühen mit Kohle reiner Baryt erhalten u. s. f. — Der Baryt ist schwierig im Zustand absoluter Reinheit zu erhalten. Silberne Tiegel halten die zur Zersetzung des salpetersauren Baryts erforderliche Hitze nicht aus, Platin aber wird angegriffen: man muss daher die Zersetzung in Porzellanretorten vornehmen, wobei der Baryt leicht durch etwas Kieselerde und Alaunerde des Porzellans verunreinigt wird.

Der reine (kaustische) Baryt, der eine graulichweisse, leicht

zerreibliche, äusserst schwierig schmelzbare Masse von 4.0 specif. Gewicht darstellt, löscht sich mit Wasser, wie Kalk, erhitzt sich damit sehr stark und zerfällt dabei zu einem feinen weissen Pulver; die hiebei entwickelte Hitze ist oft so stark, dass das sich bildende Barythydrat in feurigen Fluss kommt. Dieses Hydrat schmilzt schon bei gelinder Glühhitze, schon unter dem Schmelzpunkt des Silbers, zu einer ölartigen Flüssigkeit und nimmt nach dem Erstarren ein krystallinisches Ansehen an, ähnlich geschmolzenem Kalihydrat. Es verliert auch in der heftigsten Glühhitze sein Hydratwasser nicht, schmeckt ätzend, laugenhaft, reagirt sehr stark alkalisch auf Pflanzenfarben, löst sich in ungefähr 20 Th. kaltem, in 2 Th. kochendem Wasser, in Alkohol in geringer Menge auf; die heisse wässrige Lösung liefert beim Erkalten Barytkrystalle, die neben Hydratwasser noch Krystallwasser enthalten. Diese Krystalle lösen sich schon in ihrem Krystallwasser in der Hitze auf, ihre wässrige Lösung (Barytwasser) verhält sich, der Luft ausgesetzt, wie Kalkwasser; sie überzieht sich mit Häuten von kohlensaurem Baryt und wird zuletzt zu reinem Wasser.

Hinsichtlich seiner Verwandtschaft zum Wasser und zur Kohlensäure schliesst sich daher der Baryt weit mehr an die eigentlichen Alkalien, Kali und Natron, als an den Kalk an, insofern er mit zweierlei Portionen Wasser sich verbindet, und sein Hydrat, so wie seine Verbindung mit Kohlensäure, durch Glühen nicht zersetzt wird.

Der Baryt ist das einzige giftige Alkali, und es ist bemerkenswerth, dass der dem Baryt in so vielen Beziehungen ähnliche Strontian nicht giftig wirkt. — In seinem Verhalten zum Sauerstoff schliesst sich der Baryt ebenfalls mehr an die eigentlichen Alkalien an, denn er bildet, wie diese, mit Sauerstoff ein Superoxyd, welches man erhält, wenn trockenes Sauerstoffgas durch schwach glühenden Baryt getrieben wird. Dieses Superoxyd ist, wie wir gesehen

haben, dadurch von hohem Interesse, dass es zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds angewendet werden kann. Die Superoxyde des Strontiums und Calciums sind bis jetzt blos im Zustand von Hydrat mittelst Wasserstoffsuperoxyd dargestellt worden.

Dass man die Metalle des Baryts, Strontians und Kalks bis jetzt blos auf die Weise darzustellen vermochte, dass man diese Alkalien in Berührung mit Quecksilber der Wirkung der voltaschen Säule aussetzte, und aus den erhaltenen Amalgamen das Quecksilber abdestillirte, habe ich bereits erwähnt. Diese sämmtlichen Metalle sind in hohem Grade brennbar und zersetzen das Wasser schon bei der gewöhnlichen Temperatur.

Die *Erdmetalle* trifft man, wie die Alkalimetalle, immer nur in oxydirtem Zustand, als *Erden* in der Natur an, in den meisten Fällen verbunden mit Säuren, wie Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, oder in zusammengesetzteren Verbindungen. Unter den Erden verdient die *Alaunerde* wegen ihrer allgemeinen Verbreitung und der häufigen Anwendungen, die von derselben gemacht werden, eine besondere Erwähnung.

Von der Alaunerde.

Die Alaunerde findet sich im Zustand von Reinheit als der so geschätzte Edelstein, *Sapphir*, ferner als Demantspath (Corund); in Verbindung mit Schwefelsäure, Kali und Wasser im Alaunstein, mit Phosphorsäure im Wawellit, mit Bittererde oder Zinkoxyd im Spinell, als Fluoraluminiumnatrium im Kryolith, hauptsächlich aber in Verbindung mit Kieselsäure neben andern kieselsauren Salzen, namentlich macht sie einen Hauptbestandtheil der Thonarten aus, die dem Wesentlichen nach als Verbindungen von Alaunerde

mit Kieselsäure, gemengt mit etwas Eisenoxyd, Kalk u. s. f. zu betrachten sind. Ist die Alaunerde mit andern Erden und Metalloxyden verbunden, so löst man alle diese Salzbasen zuerst in einer Säure auf, und schlägt sie aus dieser Auflösung durch Ammoniak nieder, welches alle Erden und die meisten schweren Metalloxyde fällt. Den Niederschlag kocht man hierauf mit kaustischer Kalilauge, welche die Alaunerde allein auflöst; diese Auflösung übersättigt man mit Salzsäure, deren Ueberschuss die anfangs niedergeschlagene Alaunerde wieder auflöst, und fällt nun die Alaunerde durch im Ueberschuss zugesetztes kohlensaures Ammoniak. - Gewöhnlich stellt man die Alaunerde aus dem Alaun dar, der durch Behandlung des gerösteten Alaunsteins mit Wasser gewonnen werden kann und ein Doppelsalz ist, aus schwefelsaurer Alaunerde und schwefelsaurem Kali bestehend. Die wässrige Auflösung des durch wiederholtes Krystallisiren von Eisen gereinigten Alauns wird durch überschüssiges kohlensaures Kali oder Natron zersetzt und der Niederschlag damit digerirt, um die basisch schwefelsaure Alaunerde, welche sich niedergeschlagen haben konnte, zu zersetzen. Der wohl ausgewaschene Niederschlag, welcher kohlensaures Alkali in chemischer Verbindung mit Alaunerde enthält, wird in Salzsäure gelöst, das Alaunerdehydrat durch Ammoniak niedergeschlagen, gut ausgewaschen und geglüht.

Die Alaunerde, wie sie im Sapphir und Demantspath vorkommt, steht nur allein dem Diamant hinsichtlich der Härte nach; auch die Härte der durch Verbrennen des Aluminiums in Sauerstoffgas dargestellten Alaunerde scheint der des Sapphirs nahe zu kommen. Specif. Gew. des Sapphirs $= 4$, der heftig geglühten, reinen, künstlich dargestellten Alaunerde $= 4.152$ bei $+ 4°$. Bei sehr hoher Temperatur schmilzt sie zu einem gelblichen, durchsichtigen Glas, bei weniger hoher backt sie zu dichten Massen zusammen. Zum Wasser hat sie eine sehr

grosse Verwandtschaft, ungeachtet sie in demselben ganz unauflöslich ist. Als Hydrat erhält man sie, wenn sie aus ihren Auflösungen in Säuren durch Ammoniak niedergeschlagen wird; sie fällt kleisterartig nieder in Verbindung mit etwas Ammoniak, welches auch durch wiederholtes Auswaschen nicht entfernt werden kann. Das trockene Hydrat stellt eine weisse, zerreibliche Masse dar, die stark an der Zunge hängt, in der Glühhitze das Wasser verliert, und dabei sehr an Umfang ab und an Festigkeit zunimmt, indem die kleinsten Theilchen, auch noch nach Verjagung des Wassers, fortfahren an einander zu backen, ungeachtet jedes einzelne Theilchen durch die Einwirkung der Hitze ausgedehnt wird. Diese Eigenschaft behält die Alaunerde auch in ihrer Verbindung mit Kieselerde, im Thon, bei, und das *Wedgwoodsche Pyrometer* ist auf dieselbe gegründet; durch dieses werden nemlich höhere Hitzegrade mittelst Thoncylinder bestimmt, deren Zusammenziehung mit dem Grad der Temperatur zunimmt. — Das Alaunerdehydrat löst sich sowohl in Säuren als in kaustischer Kali- oder Natron-Lauge leicht auf; getrocknetes Hydrat und noch mehr geglühte Alaunerde ist auch in stärkeren Säuren schwierig löslich. — Höchst merkwürdig ist die grosse Verwandtschaft, welche das Alaunerdehydrat zu Pigmenten besitzt. Digerirt man dasselbe mit in Wasser gelösten Pflanzenpigmenten, so verbindet es sich mit denselben und bildet die sogenannten Lackfarben, während die Flüssigkeit ganz entfärbt wird. Auch vermittelt die Alaunerde eine dauerhafte Verbindung der thierischen oder vegetabilischen Faser mit Farbstoffen, daher die ausgedehnte Anwendung der Alaunerdesalze, namentlich des Alauns und der essigsauren Alaunerde, in der Färberei. — Endlich ist die Alaunerde in Verbindung mit Kieselerde die Basis aller Töpferwaaren, von welchen ich hier eine allgemeine Idee geben will.

Eine *Töpferwaare* unterscheidet sich von einem *Glas* darinn,

dass erstere zwar durch Einwirkung der Hitze einen mehr oder weniger hohen Grad von Dichtigkeit und Härte erlangt hat, dass sie sogar *einzelne* geschmolzene Theilchen enthalten kann, zerstreut in einem nicht geschmolzenen Skelet, dass aber die ganze Masse nicht geschmolzen ist; daher ist die Oberfläche der Töpferwaare rauh, und die Masse selbst lässt Flüssigkeiten durch sich durchdringen. Kommt die Masse in Fluss, so wird die Töpferwaare zu einem *Glas*. Soll daher eine Töpferwaare für Flüssigkeiten undurchdringlich werden, so muss ihre Oberfläche einen glasigen Ueberzug erhalten. — Kieselerde und Alaunerde sind als die wesentlichsten Bestandtheile aller Töpferwaaren, von den Ziegeln bis zum Porzellan, zu betrachten. Ein Gemenge dieser Substanzen erlangt schon, wenn es für sich allein der Einwirkung des Feuers ausgesetzt wird, eine bedeutende Härte und Festigkeit, welche aber durch Zusatz von andern Basen, wie Kali, Natron, Kalk, Baryt, welche die Schmelzbarkeit befördern, bedeutend vermehrt wird. Man kann sich vorstellen, dass die Basis einer Töpferwaare kieselsaure Alaunerde sey, die für sich unschmelzbar aber fähig ist, durch Einwirkung des Feuers zu erhärten; ausserdem kann noch ein Ueberschuss von Kieselerde oder von Alaunerde vorhanden seyn, welche Erden bei den Hitzegraden, die in solchen Fällen einwirken, ebenfalls unschmelzbar sind, und überhaupt kaum eine Veränderung erleiden. Die leichtschmelzbaren Doppelsalze nun, welche die kieselsaure Alaunerde mit kieselsaurem Kali, Natron, Bittererde, Kalk, Baryt, Eisenoxyd u. s. f. bildet, durchdringen das unschmelzbare Skelet der Töpferwaare in einem mehr oder weniger vollkommen verglasten Zustand, und ertheilen der Waare grössere Festigkeit und Härte. Selbst ohne irgend einen beträchtlichen Zusatz von solchen verglasbaren Substanzen kann eine sehr dichte Waare von solcher Härte erhalten werden, dass sie mit dem Stahl Funken gibt, wenn die Masse sehr fein ist und bei einer sehr hohen Temperatur gebrannt wird. Die härtesten Thonwaaren sind das *ächte* (*harte*) *Porzellan* und das *ächte Steingut*. Das unschmelzbare Skelet des Porzellans ist die Porzellanerde (Kaolin), ein fast eisenfreier Thon; dieser Bestandtheil liefert die bindende, undurchsichtige Masse des Porzellans. Diesem Teig muss eine verglasende Sub-

stanz (Flussmittel) zugesetzt werden, wodurch zugleich die Masse einen gewissen Grad von Durchscheinenheit bekommt; am häufigsten bedient man sich des Feldspaths, einer aus Kieselerde, Alaunerde und Kali bestehenden Mineralsubstanz, auch wendet man bisweilen kalkhaltigen Sand, Gyps u. s. f. dazu an. — Thonwaaren, welche dicht und hart sind, so dass sie mit dem Stahl Feuer geben, welche nicht einen erdigen, sondern halb verglasten Bruch zeigen, und undurchsichtig sind, nennt man *ächtes Steingut*. Dieses unterscheidet sich von dem Porzellan blos durch Mangel an Durchscheinenheit; in Absicht auf Härte übertrifft es sogar letzteres häufig. Man erhält solche Waare theils aus ziemlich reinen Thonarten, die viel feinen Quarzsand, aber nur wenig Kalk und Eisen enthalten, theils aus Thonarten, die eine grössere Menge von Kalk oder Baryt, Eisenoxyd u. s. f. enthalten, welche fremde Substanzen schmelzbare Silicate bilden, die eine anfangende Verglasung bewirken. — Soll das Formen der Töpferwaare leicht von statten gehen, so muss die Masse eine gewisse Zähigkeit besitzen, sie muss sich unter der Hand des Arbeiters verlängern und biegen lassen, ohne zu zerbrechen oder Risse zu bekommen. Diese Zähigkeit ertheilen ihr vorzüglich die Thonarten, Mergel und (bei dem Porzellan von Piemont) der Magnesit, der eine kieselerdehaltige kohlensaure Bittererde ist. Würde aber die Masse zu sehr bindend seyn, so würde das Wasser derselben auf eine sehr ungleichförmige Weise verdampfen, sie würde beim Trocknen nach allen Richtungen springen, wie man dieses bei einem sehr plastischen feuchten Thon wirklich bemerkt. Man muss daher diese Plasticität durch Zusatz von nicht plastischen Substanzen, wie Sand, Feldspath, Kreide, gebrannte Knochen, Schwerspath u. s. f. vermindern. Besitzt auf der andern Seite die Masse so gut wie gar keine Plasticität, so ist das Formen äusserst schwierig, es lässt sich nicht unmittelbar mittelst der Drehscheibe verrichten, sondern die Artikel müssen in Modeln geformt werden. Dieses war bei der künstlichen Composition der Fall, aus welcher ehmals das weiche Porzellan (Frittenporzellan) zu Sèvres bei Paris dargestellt wurde; eine Auflösung von Seife oder Gummi, welche zugesetzt wurde, gab der Masse nur wenig Zähigkeit.

Ich habe schon bemerkt, dass die Töpferwaaren in der Re-

gel eine Glasur erhalten müssen, wenn sie für Flüssigkeiten undurchdringlich seyn und nicht alsbald beschmutzt werden sollen. Ist die Masse selbst schmelzbar, so muss nothwendig die Glasur leichter als die Masse schmelzbar seyn. Wird die Töpferwaare bei wenig erhöhter Temperatur gebrannt, so wendet man die leichtschmelzbare Bleiglasur an, d. h. ein Gemeng von Thon mit Bleioxyd. Sucht man den Mangel an Hitze durch eine grössere Menge von Bleioxyd zu ersetzen, wodurch die Glasurmasse leichtflüssiger wird, so erhält man eine weniger dauerhafte Glasur, sie wird leichter von Säuren angegriffen, und kann dadurch der Gesundheit sehr nachtheilig werden. Wird die Glasur und die Masse des Gefässes durch die Wärme auf eine sehr verschiedene Weise ausgedehnt, so bekommt die Glasur Sprünge und vermag dann nicht mehr das Gefäss gegen das Durchschwitzen von Flüssigkeiten zu schützen. Die Glasur wird gewöhnlich auf die Weise aufgetragen, dass man sie gepulvert in Wasser aufschlämmt, und die durch ein schwaches Brennen fester und zum Einsaugen geneigter gewordenen Gefässe in diese Flüssigkeit eintaucht, wobei das Wasser von der Substanz des Gefässes verschluckt wird, und das Glasurpulver auf der Oberfläche desselben zurückbleibt. Wird die Waare sehr stark gebrannt, und dadurch in einen Zustand versetzt, in welchem sie wenig geneigt ist, Flüssigkeiten zu verschlucken, so wird die Glasur mittelst Besprengung aufgetragen. Die Glasur ist entweder durchsichtig oder undurchsichtig, farblos oder gefärbt. Die Glasur ist weit dauerhafter, wenn sie mit der Masse der Töpferwaare einen Körper bildet, als wenn sie die ganze Masse nicht durchdrungen hat, sondern als eine besondere, auf die Waare aufgesetzte Schicht erscheint. Ersteres ist bei dem Porzellan und dem ächten Steingut der Fall, letzteres bei den gemeinen Töpferwaaren und der Fayence. Die Glasur des ächten Porzellans ist nichts anderes, als das *reine* Flussmittel selbst, welches in Verbindung mit dem unschmelzbaren Thon (Kaolin) den Körper des Porzellans bildet, also in den meisten Fällen fein pulverisirter Feldspath, der im Wasser aufgeschlämmt wird u. s. w. Das ächte Steingut erlangt in der Regel durch das sehr heftige Brennen, wodurch es einem verglasten Zustand sehr genähert wird, eine solche Dichte, dass es eigentlich kei-

ner Glasur bedürfte; es wird jedoch gewöhnlich auf die Weise glasirt, dass man seine Oberfläche mit einem Alkali in Berührung treten lässt, wodurch die aus Kieselerde, Thonerde, Kalk und etwas Eisenoxyd bestehende Masse ganz oberflächlich in wirklichen Fluss kommt. Dieses wird dadurch bewirkt, dass man gegen das Ende des Brennens in den glühenden Ofen Kochsalz wirft. Die Dämpfe des Kochsalzes kommen mit den glühenden Gefässen in Berührung; die Kieselerde und Thonerde zersetzt mittelst der durch das Brennen des Brennmaterials gebildeten Wasserdämpfe das Chlornatrium, es bildet sich Salzsäure und Natron, welches letztere sich mit der Kieselerde und Alaunerde u. s. f. zu einem Glas verbindet. — Die Glasur der gemeinen Fayence ist ein undurchsichtiges, weisses Glas, welches durch Zusammenschmelzen von Sodaglas mit einem Gemeng von Bleioxyd und Zinnoxyd erhalten wird. — Eine Töpferwaare, die keine Glasur erhalten hat, wird *Biscuit* genannt. Die sogenannten *Alcarazzas* sind schwach gebrannte, unglasirte Töpferwaaren aus einer groben, porösen Masse, welche in Spanien gebraucht werden, um kühles Wasser zu erhalten. Füllt man sie nemlich mit Wasser, so dringt dieses durch die zahlreichen Oeffnungen durch, bietet so der Luft eine grosse Oberfläche dar, verdampft daher schnell, wodurch das im Gefäss zurückbleibende Wasser um 4 — 5 Grade kälter wird als die umgebende Luft. — Schwach gebranntes (verglühtes) Porzellan besitzt dieselbe Eigenschaft wie die Alcarazzas.

Organische Verbindungen.

Alle bisher betrachtete Verbindungen der Elemente sind *binäre* Verbindungen, oder lassen sich wenigstens als solche betrachten, wenn sie auch, wie die Salze, mehrfach zusammengesetzt sind. So sind die Schwefelsäure, das Kali, die Alaunerde, das Wasser, binäre Verbindungen; aber auch das schwefelsaure Kali wird man nicht als eine ternäre Verbindung von Schwefel, Sauerstoff und Kalium, sondern als eine binäre Verbindung von Schwefelsäure und Kali betrachten, weil man nicht den geringsten Grund hat anzunehmen, dass bei der Verbindung der Schwefelsäure mit dem Kali eine Art von Zersetzung erfolge, bei welcher der Sauerstoff seine Verbindung mit Schwefel und mit Kalium verlassen müsste, um eine Art von ternärer Verbindung bilden zu helfen. Wenn man zu der im Wasser gelösten Verbindung von Schwefelsäure und Kali, Baryt fügt, so fällt schwefelsaurer Baryt nieder und Kali bleibt in der Auflösung; die natürlichste Voraussetzung ist daher die, dass die Schwefelsäure des schwefelsauren Kalis mit dem Baryt zu schwefelsaurem Baryt sich verbinde und das Kali in Freiheit gesetzt werde. — Wollte man annehmen, dass Schwefel, Sauerstoff und Kalium, Schwefel, Sauerstoff und Baryum ternäre Verbindungen mit einander bilden, so würde in dem angeführten Fall das Kalium seine Verbindung mit Sauerstoff und Schwefel verlassen, und sich mit dem Sauerstoff des Baryts zu Kali verbinden, während das aus dem Baryt frei gewordene Baryum mit dem Sauerstoff und Schwefel der Sauerstoff- Schwefel-Kalium-Verbindung sich vereinigen würde, um damit Sauerstoff-Schwefel-Baryum (schwefelsauren Baryt) zu bilden. — Ebenso wird man, wenn sich schwefelsaures Kali mit schwefelsaurer Alaunerde zu wasserfreiem Alaun verbindet, die Verbindung als eine binäre Verbindung dieser beiden Salze betrachten, welche ihrerseits wieder als Ganzes mit Wasser zu krystallisirtem

Alaun sich verbinden lässt. Kurz: alle bisher betrachtete Verbindungen lassen sich als binäre betrachten, d. h. als solche, welche zunächst immer in zwei nähere Bestandtheile zerspalten werden können. — Solche binäre Verbindungen, welche durch die Wirkung der blossen Affinität, und ohne den mittelbaren oder unmittelbaren Einfluss der Lebenskraft gebildet werden können, und welche daher die organische Natur als solche nichts angehen, pflegt man *unorganische Verbindungen* zu nennen.

Diejenigen Verbindungen der Elemente dagegen, welche nicht durch die blosse Wirkung der Affinität, sondern unter dem unmittelbaren oder mehr mittelbaren Einfluss der Lebenskraft sich gebildet haben, können in der Regel nicht mehr als binäre, sondern müssen als ternäre, quaternäre und selbst als noch mehrfach zusammengesetzte Verbindungen betrachtet werden, d. h. als solche, in welchen *zum wenigsten drei Elemente*, oft aber mehrere, *unmittelbar* mit einander verbunden sind. — In dem schwefelsauren Kali z. B. ist eine bestimmte Menge von Sauerstoff mit dem Schwefel zu Schwefelsäure, eine andere gleichfalls bestimmte Menge von Sauerstoff mit dem Kalium zu Kali verbunden anzunehmen, während im Zucker der Sauerstoff als *mit der Kohle und dem Wasserstoff zugleich* verbunden desswegen angenommen werden muss, weil man aus binären Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff und Wasserstoff den Zucker nicht zusammenzusetzen vermag. Die procentische Zusammensetzung des Zuckers ist zwar so beschaffen, dass man denselben z. B. als eine Verbindung von Kohlensäure mit Kohlenwasserstoff betrachten könnte: aber aus Kohlensäure und Kohlenwasserstoff kann man nicht Zucker zusammensetzen, wie man aus Schwefelsäure und Kali schwefelsaures Kali zusammensetzen kann.

Was bei diesen organischen Verbindungen sogleich sehr auffällt, ist der Umstand, dass nur *sehr wenige Elemente* in die Zusammensetzung derselben eingehen; diese sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; zu diesen

3 Elementen, von denen die zwei ersteren in jeder organischen Verbindung ohne Ausnahme vorkommen, gesellt sich häufig, besonders im Thierreiche, der Stickstoff. Ausser diesen finden sich in einigen organischen Verbindungen einige andere Elemente, namentlich Phosphor, Schwefel, Eisen, Calcium, Magnesium, aber immer nur in äusserst geringer Menge, so dass es, in vielen Fällen wenigstens, schwer zu entscheiden ist, ob sie der organischen Verbindung selbst angehören, oder nicht vielmehr blos, in unorganischer Verbindung vorkommend, die organische verunreinigen. Bei weitem die Mehrzahl der Elemente vermag die Lebenskraft nicht in die erwähnte besondere Art von Verbindung zu zwängen, durch die sie ihren Einfluss auf chemische Verbindungen zu erkennen gibt. Jene geringe Anzahl von Elementen, Kohle, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff u. s. f. bildet das materielle Substrat der Lebenskraft, auf ähnliche Weise, wie es das Eisen für die magnetische Kraft ist; die Lebenskraft verbindet sich mit ihnen zu organischen Verbindungen, führt diesen mehrere, nach den Gesetzen der blossen Affinität gebildete, d. h. unorganische Verbindungen, und unter diesen als die allerwesentlichste, das Wasser, zu, ferner verschiedene Salze, wie phosphorsauren und kohlensauren Kalk u. s. f., sie bildet so einen organischen Körper, den sie belebt, den sie selbstständig sich entwickeln lässt, von dem sie sich aber früher oder später wieder trennt, um ihn dem Spiel der Kräfte der unbelebten Materie Preis zu geben, die nun die durch die Lebenskraft erzwungenen Verbindungen grösstentheils wieder zerstören und sie theils in Elemente, theils, und hauptsächlich, in binäre Verbindungen auflösen. Dieses geschieht bei der sogenannten Fäulniss und Verwesung, die aber nur unter gewissen Bedingungen eintreten können. Eine einmal gebildete organische Verbindung lässt sich nemlich unter gewissen Umständen unbestimmt lange unverändert aufbewahren; in vollkommen trockenem Zustand

würde sich keine einzige je zersetzen; mehrere zersetzen sich, auch in Berührung mit Wasser, bei der gewöhnlichen Temperatur, nicht, sondern nur bei Gegenwart anderer organischer Verbindungen, durch deren Zersetzung sie gleichsam in die eigene Zersetzung mit hineingerissen werden; noch andere zersetzen sich zwar, verwandeln sich aber bei ihrer Zersetzung in neue organische Verbindungen, die zum Theil so wenig geneigt sind, sich weiter zu zersetzen, dass sie sogar ein sehr kräftiges Schutzmittel gegen die Zersetzung anderer organischer Verbindungen abgeben. — Der feste Zucker z. B. zersetzt sich bei der gewöhnlichen Temperatur nicht, seine concentrirte wässrige Lösung verändert sich ebenfalls bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft nicht; aber die verdünnte Auflösung zersetzt sich, wird schimmlig und sauer. Die wässrige Lösung des Zuckers zersetzt sich in Berührung mit Hefe in Kohlensäure und Alkohol; diese neue Verbindung, den Alkohol, nennt man eine organische, weil sie eine ternäre Zusammensetzung hat; aber der Alkohol bildet sich nie unter unmittelbarem Einfluss der Lebenskraft, nie findet er sich fertig gebildet in einem organischen Körper, sondern entsteht in der Regel nur erst bei einer Zersetzung, die der Zucker unter Umständen erleidet, bei welchen die Lebenskraft nicht mehr im Spiel ist. Der Alkohol würde durch Kunst nur auf eine ganz besondere, höchst merkwürdige Art, die ich später ausführlicher erörtern werde, nemlich aus dem Oel des ölerzeugenden Gases dargestellt werden können, seine Bildung setzt in der Regel immer Zucker voraus, der auch nicht künstlich erhalten werden kann, sondern unter dem unmittelbaren Einfluss der Lebenskraft (Rohrzucker, Traubenzucker), oder aus der Zersetzung organischer, unter unmittelbarem Einfluss der Lebenskraft erzeugter Substanzen (Stärkmehl, Gummi, Holzfaser) hervorgeht (Stärkezucker u. s. f.). Der Alkohol ist aber für sich selbst so wenig zersetzbar, dass er vielmehr dazu benützt wird, andere organische Verbindungen gegen Zersetzung zu schützen, was er hauptsächlich dadurch zu bewirken scheint, dass er ihnen das Wasser entzieht und zugleich die Luft abhält. Während nun aber der Alkohol für sich, selbst mit Wasser gemischt und

in

in Berührung mit der Luft, sich nicht zersetzt, so oxydirt er sich dagegen in Berührung mit Hefe und Wasser, oder wenn fein zertheiltes metallisches Platin mit demselben durchtränkt wird, durch den Sauerstoff der Luft, welcher er in beiden Fällen dargeboten werden muss, zu Essigsäure, die gleichfalls für sich, selbst mit vielem Wasser gemischt, der freiwilligen Selbstentmischung widersteht, aber in Berührung mit andern organischen Materien sich zersetzt, indem sie in eine schleimige Materie verwandelt wird, die bald auch weiter in binäre Verbindungen zerfällt.

Es gibt eine Menge organischer Verbindungen, die bei der gewöhnlichen Temperatur, in Berührung mit Luft und Wasser, keine Selbstentmischung erleiden, oder wenn sie auch eine Veränderung erfahren, doch nur in neue organische Verbindungen sich verwandeln.

Die im Wasser unauflöslichen oder wenig auflöslichen und durch Wasser auch nicht erweichbaren organischen Materien, sind im Allgemeinen sehr wenig zur Selbstentmischung geneigt, auch zersetzen sich die zusammengesetzteren, stickstoffhaltigen Verbindungen leichter, als die weniger zusammengesetzten, stickstofffreien. Die Harze, die fetten Substanzen, die ätherischen Oele, die im Wasser theils ganz unauflöslich, theils wenig auflöslich sind, erleiden keine eigentliche Selbstentmischung, wenn sie sich auch etwas verändern. Der Bernstein z. B., der sich im Meere und aufgeschwemmten Lande findet, hat Jahrtausenden der Zersetzung getrotzt; die ätherischen Oele verändern sich zwar allmälig an der Luft, aber verwandeln sich am Ende blos in Harz; das Holz hält sich an trockner Luft, und unter Wasser, bei abgehaltener Luft, Jahrtausende lang unverändert: ist es aber feucht, so verändert es sich an der Luft zuerst in eine mehr oder weniger weisse, brüchige, und bei weiter gehender Zersetzung in eine moderartige Substanz. Leinwand zersetzt sich in Berührung mit Wasser zu einer weicheren Masse, aus welcher Papier dargestellt werden kann.

Stickstoffhaltige, im Wasser entweder auflösliche oder

durch Wasser blos durchtränkbare Substanzen, wie Eiweiss, Blutroth, Faserstoff, Kässtoff, Gehirnsubstanz u. s. f., zeigen die Erscheinungen der Selbstentmischung sehr schnell und auffallend; der Uebergang zu Elementarstoffen und binären Verbindungen, wie Stickgas, kohlensaures-, Kohlenwasserstoff-, und Schwefelwasserstoff-Gas, Wasser, Ammoniak, oder Salpetersäure, ist von heftigem Gestank, und oft von Bildung gefährlicher Miasmen (von noch nicht vollkommen zersetzter organischer Materie herrührend) begleitet, und wird *Fäulniss* genannt, während die langsamer eintretende, mit minder starkem, mehr modrigem Geruch verbundene Zersetzung mit dem Namen *Verwesung* bezeichnet zu werden pflegt.

Die organischen Verbindungen sind tropfbar-flüssig oder fest, nie gasförmig, die festen mehr weich, als hart; im Wasser auflöslich oder unauflöslich, und im letzteren Fall durch Wasser durchtränkbar oder nicht. Alle haben ein geringes specif. Gewicht, das nie 2 erreicht. Die festen sind zum Theil schmelzbar; nur wenige lassen sich unzersetzt verdampfen.

Alle organische Verbindungen enthalten nicht so viel Sauerstoff, als erfordert würde, um den Wasserstoff in Wasser und den Kohlenstoff zugleich in Kohlensäure zu verwandeln, alle sind daher mehr oder weniger brennbar, insofern sie sich noch mit einer grösseren Menge Sauerstoff verbinden können, als die ist, welche sie schon enthalten. Die stickstofffreien organischen Verbindungen, in welchen zugleich die Menge des Wasserstoffs und Kohlenstoffs überwiegt, brennen am lebhaftesten: die Producte der Verbrennung sind, wenn diese vollkommen ist, Wasser, Kohlensäure, und, bei stickstoffhaltigen, noch ausser diesen Stickgas mit etwas Salpetersäure.

Aber nicht blos durch Erhitzen an der Luft, wobei sie noch mehr Sauerstoff aufnehmen und zu binären Verbindun-

Einleitung in die Chemie.

Erste Abtheilung.

I. 1.2. Fh

lichsten Essigsäure (Holzessig); 3) in seltenen Fällen eine sehr merkwürdige, dem Alkohol ähnliche Flüssigkeit (Brenzessiggeist, Brenzholzgeist); wenn die organische Verbindung Stickstoff enthält: 4) verschiedene flüchtige organische Alkalien. Die nicht organischen Producte sind: Kohle, die zurückbleibt, Wasser, gasförmige Verbindungen der Kohle mit Wasserstoff und Sauerstoff, und, bei Stickstoffgehalt, Stickgas, Blausäure, Ammoniak, mit gebildeten Säuren in Verbindung tretend, und eine stickstoffhaltige Kohle.

So wie die organischen Verbindungen durch den Sauerstoff der Luft zersetzt und zu binären Verbindungen verbrannt werden, so werden die meisten auch durch alle Verbindungen des Sauerstoffs, die denselben leicht abgeben, wie Salpetersäure, eigentliche Metalloxyde und Metallsalze, zersetzt; oft verwandelt sich dabei die organische Substanz zunächst in andere organische Verbindungen, die zuletzt, bei weiterer Einwirkung, in binäre Verbindungen zerfallen. — Andere Körper, wie Chlor, Brom, Jod wirken in den meisten Fällen durch ihre Verwandtschaft zum Wasserstoff, den sie entweder der organischen Verbindung selbst entziehen, oder aus dem Wasser derselben aufnehmen und den Sauerstoff des Wassers auf deren brennbare Bestandtheile werfen, zersetzend auf die organischen Verbindungen ein. So werden namentlich durch Chlor die Ansteckungsstoffe, die färbenden Materien u. s. f. zerstört, es werden verschiedene Säuren gebildet u. s. f. —

In einigen Fällen, welche das grösste Interesse darbieten, verbindet sich das Chlor u. s. f. mit einem Theil oder mit der ganzen Menge des Wasserstoffs der organischen Verbindung zu Salzsäure, und ein anderer Theil Chlor tritt, an der Stelle des Wasserstoffs, mit der, entweder nur eines Theils, oder der ganzen Menge ihres Wasserstoffgehalts beraubten organischen Substanz in Verbindung. Solche Verbindungen sind dann den Verbindungen des Chlors mit einfachen Stoffen (Elementen) analog, und die, entweder nur eines Theils, oder der

ganzen Menge ihres Wasserstoffs beraubte organische Substanz spielt in denselben die Rolle eines Elements, gerade wie auch das Cyan und das Schwefelcyan in ihren Verbindungen mit andern Stoffen als Elemente auftreten. — So entsteht beim Einwirken von Chlor auf wasserfreien Alkohol, eine weisse krystallinische Masse, welche eine Verbindung von Chlor mit dem seines ganzen Wasserstoffgehalts beraubten Alkohol und von Wasser, d. h. das Hydrat einer aus Chlor und aus Sauerstoff und Kohlenstoff, im Verhältniss, in welchem diese beiden Elemente im Alkohol enthalten sind, bestehenden Verbindung ist. Liebig, welcher diese Verbindung entdeckt hat, hat sie *Chloral* genannt, um dadurch ihre Entstehung aus Chlor und aus Alkohol zu bezeichnen. — Ein Theil Chlor verbindet sich hiebei mit dem Wasserstoff des Alkohols zu Salzsäure, während ein anderer Theil Chlor mit dem Sauerstoff und Kohlenstoff des Alkohols eine Verbindung eingeht, die ihrerseits mit Wasser sich verbindet und in dieser Verbindung das Chloral darstellt. Dem Chloral analoge Verbindungen bilden sich bei der Einwirkung des Chlors auf Aether und Brenzessiggeist.

Ein noch viel merkwürdigeres Beispiel liefert das *Bittermandelöl.* Dieses erhält man bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser, und es enthält in diesem Zustand Blausäure, von welcher es aber vollkommen durch Schütteln mit Kalkhydrat und einer Auflösung von Eisenchlorür, und Destillation befreit werden kann. Stange hat zuerst gezeigt, dass dieses Oel, welches in seinem reinen Zustand blos aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff besteht, in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas in Benzoësäure (eine wasserhaltige, aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehende Säure, die im Benzoëharz und verschiedenen andern vegetabilischen Substanzen gebildet vorkommt) sich verwandelt. Nach den Untersuchungen von Wöhler und Liebig muss das Bittermandelöl betrachtet werden als zusammengesetzt aus einem Körper, der aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff besteht, und aus Wasserstoff; d. h. der Wasserstoffgehalt des Bittermandelöls muss als in zwei Portionen getheilt betrachtet werden, von denen die eine mit dem Kohlenstoff und Sauerstoff des Oels einen Körper — das *Benzoyl* — bildet, der sich, gleichsam als ein Ele-

gen verbrennen, werden die organischen Verbindungen zersetzt, sondern alle zersetzen sich bei der Glühhitze, auch bei vollkommen abgehaltenem Luftzutritt. In der Glühhitze kann kein Organismus und eben so wenig eine organische Verbindung bestehen; die Glühhitze bewirkt daher sehr schnell, was von selbst bei der gewöhnlichen Temperatur, selbst unter Einwirkung von Wasser und Luft, oft nur sehr langsam, oft gar nicht erfolgt, insofern, wie wir gesehen haben, gewisse organische Verbindungen die Selbstentmischung theils langsam, theils gar nicht erleiden.

Die Art, wie diese in höherer Temperatur erfolgende Zersetzung zu bewerkstelligen ist, ist nach der verschiedenen Natur der organischen Verbindungen eine verschiedene. Lässt sich die organische Substanz unzersetzt verflüchtigen, wie z. B. Alkohol, Campher, so wird keine Zersetzung eintreten, wenn man die Wärme nur an der Stelle einwirken lässt, wo sich die flüssige oder feste organische Verbindung befindet, z. B. wenn man den untern Theil einer Retorte, der die Substanz enthält, erhitzt: die Wirkung der Wärme wird in diesem Fall nur darauf sich beschränken, die organische Verbindung in Dampf zu verwandeln, der sich an kälteren Theilen des Apparats wieder zu der ursprünglichen, unveränderten Verbindung verdichtet. Man muss daher die Dämpfe der organischen Verbindung selbst einer Glühhitze aussetzen, wenn eine Zersetzung erfolgen soll, d. h. man muss sie *durch bereits glühende Räume*, z. B. durch eine glühende Porzellanröhre hindurchtreiben: dann zerfällt die organische Verbindung gänzlich theils in Elemente, theils in blos binäre Verbindungen; der Wasserstoff, die Kohle, der Sauerstoff derselben können sich zu Wasser, Kohlenoxyd- und kohlensaurem-, und Kohlenwasserstoff-Gas verbinden, und da in der Regel mehr Kohle vorhanden ist, als sich mit dem Wasserstoff und Sauerstoff zu Gas verbinden kann, oder vielmehr, da die Verbindungen der Kohle mit dem

Wasserstoff selbst durch eine höhere Temperatur in Kohle und in Wasserstoffgas zersetzt werden, so wird überdiess eine gewisse Menge Kohle ausgeschieden, die sich wegen ihrer Feuerbeständigkeit in dem erhitzten Raume absetzt, oder von den entwickelten Gasarten mechanisch mit fortgerissen wird. Man erhält hierdurch zugleich ein Mittel, eine sehr reine Kohle darzustellen, die beim Verbrennen keine Asche hinterlassen kann. — Enthält die organische Substanz Stickstoff, so entwickelt sich nebst den angeführten Producten Stickgas oder kohlensaures Ammoniak.

Setzt man dagegen eine organische Verbindung, die sich nicht unzersetzt verflüchtigen lässt, wie z. B. Zucker, Stärkmehl, einer höheren Temperatur auf die Weise aus, dass man wieder die Wärme nur an der Stelle einwirken lässt, wo sich die Substanz befindet, so muss sie zwar eine Zersetzung erleiden, aber es können sich dabei, neben Elementarstoffen und binären Verbindungen, auch *flüchtige* Verbindungen bilden, die den Charakter der organischen noch besitzen, d. h. ternär oder mehrfach zusammengesetzt sind, und sich, gerade durch ihre Flüchtigkeit, der weiteren zersetzenden Einwirkung der Hitze entziehen. Zwingt man daher diese nicht, durch einen glühenden Raum durchzugehen, so erhält man als Producte der Zersetzung theils Elementarstoffe, theils binäre, theils ternäre oder mehrfach zusammengesetzte Verbindungen. Unter den vielen neu sich erzeugenden organischen Verbindungen, die man auf diese Weise durch Zersetzung organischer Verbindungen durch hohe Temperatur, bei dieser sogenannten *trockenen Destillation* erhält, sind besonders folgende merkwürdig: 1) widrig riechende ätherische Oele, die sogenannten *brenzlichen* oder *empyrevmatischen* Oele, die ihren Geruch einer organischen, öligen Säure, der Brandsäure, verdanken, häufig mit harzigen Substanzen zu einer theerartigen Masse verbunden; 2) verschiedene organische Säuren, am gewöhn-

sen, ferner, ob nicht auch ternäre und quaternäre Verbindungen aus ihren Elementen oder wenigstens aus binären, nicht organischen Verbindungen, ohne Einfluss der Lebenskraft, hervorgebracht werden können.

Was die erste Frage betrifft, so ist es Thatsache, dass die meisten organischen Verbindungen, wenigstens sofern man sie als einfache Verbindungen betrachtet, aus drei oder noch mehreren Elementen zusammengesetzt sind; jedoch gibt es Verbindungen, die bis jetzt nicht künstlich hervorgebracht werden konnten, die vielmehr *blos* im organischen Reich, unter Einfluss der Lebenskraft gebildet, auftreten, und dennoch eine binäre Zusammensetzung zeigen. — Hieher gehören mehrere Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff, z. B. das Citronenöl, das Terpenthinöl, die feste Substanz aus dem Rosenöl und vielleicht mehrere andere. — Aber man sieht in der That keinen Grund ein, warum nicht auch unter dem Einfluss der Lebenskraft *binäre* Verbindungen sollten gebildet werden können, die allerdings mit andern, gleichfalls unter dem Einfluss der Lebenskraft gebildeten, ternären Verbindungen grosse Aehnlichkeit haben können, wie z. B. das blos aus Wasserstoff und Kohle bestehende Citronenöl mit dem aus Wasserstoff, Kohle und Sauerstoff bestehenden Lavendelöl; es kann vielmehr nichts Befremdendes haben, dass gewisse binäre Verbindungen künstlich nicht hervorgebracht werden können, weil die Bedingungen ihrer Bildung nicht herbeigeführt werden können, dagegen unter Mitwirkung der Lebenskraft erzeugt werden und sich daher nur in organischen Körpern finden.

Es gibt ferner einige Verbindungen, die theils in organischen Körpern gebildet vorkommen, theils aus organischen Verbindungen sich erzeugen, oder überhaupt eine gewisse Aehnlichkeit mit entschieden organischen Verbindungen zeigen, aber doch nur binär zusammengesetzt sind. — Hieher gehört namentlich die Oxalsäure, die aus den angeführten Grün-

den von einigen Chemikern zu den organischen, von andern aber zu den unorganischen Verbindungen gerechnet wird. Diejenige Verbindung von Kohle und Sauerstoff, welche in der Oxalsäure vorkommt, lässt sich zwar für sich nicht darstellen, sondern entweder in Verbindung mit Wasser als Oxalsäurehydrat, oder in Verbindung mit Salzbasen als wasserfreies oxalsaures Salz. Man könnte also sagen: Die Oxalsäure ist eine organische Verbindung; das Wasser ist in ihr nicht als Wasser enthalten, sondern das Oxalsäurehydrat ist eine ternäre Verbindung von Kohle, Sauerstoff und Wasserstoff. Kommt diese Verbindung mit einer Salzbasis, z. B. mit Bleioxyd, in Berührung, so *bildet* sich Wasser, indem der Wasserstoff der Verbindung mit dem Sauerstoff des Bleioxyds sich vereinigt, und das Blei tritt an die Stelle des Wasserstoffs, so dass nun eine ternäre — folglich organische — Verbindung von Kohle, Sauerstoff und Blei (wasserfreies oxalsaures Bleioxyd) gebildet wird. So würden also alle wasserfreie oxalsaure Salze als organische, aus Kohle, Sauerstoff und Metall zusammengesetzte Verbindungen zu betrachten seyn. Diese Hypothese erscheint jedoch schon insofern sehr gezwungen, als eine Menge von Elementen, namentlich die Metalle, in organischen Verbindungen auftreten würden, die nie einen Bestandtheil organischer Körper ausmachen, und sie hat überdiess die Analogie nicht für sich. Aus demselben Grunde müsste man nemlich z. B. auch die Salpetersäure als eine organische, aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehende Verbindung betrachten, weil diese Säure ohne Wasser nicht bestehen kann, und die wasserfreien salpetersauren Salze würden dann organische, aus Stickstoff, Sauerstoff und Metall bestehende Verbindungen seyn. — Es ist allerdings bemerkenswerth, dass manche Verbindungen, die aus dem organischen Reiche stammen und durch Zersetzung organischer Verbindungen hervorgehen, durch gewisse Beziehungen oft noch an ihre organische Abstammung erinnern, wenn sie gleich binäre Verbindungen sind: so die Oxalsäure, die Salpetersäure, welche beide Säuren Wasser oder irgend einen andern basischen Körper für ihren Bestand erfordern; so die Blausäure, die fertig gebildet im organischen Reich vorkommt, und eine ternäre Zusammensetzung hat,

ment, mit der andern Portion Wasserstoff zu Bittermandelöl verbindet, so dass dieses Oel als eine binäre Verbindung von Benzoyl und Wasserstoff zu betrachten ist, auf dieselbe Weise, wie die Schwefelcyanwasserstoffsäure (Schwefelblausäure) eine binäre Verbindung von Schwefelcyan und Wasserstoff ist. Wird das Bittermandelöl (Benzoyl-Wasserstoff) der Luft oder dem Sauerstoffgas dargeboten, so verwandelt es sich in wasserhaltige Benzoësäure (wasserhaltige Benzoylsäure), indem sowohl das Benzoyl mit dem Sauerstoff zu wasserfreier, für sich nicht darstellbarer Benzoësäure (Benzoylsäure), als der Wasserstoff des Benzoylwasserstoffs mit dem Sauerstoff zu Wasser sich verbindet, welches in Verbindung mit der wasserfreien Benzoësäure die krystallisirte Benzoësäure bildet. Bringt man diese wasserhaltige Benzoësäure mit Silberoxyd in Berührung, so treibt dieses das Wasser aus, und man erhält eine Verbindung des Silberoxyds mit wasserfreier Benzoësäure. Lässt man Chlor auf Benzoyl-Wasserstoff (Bittermandelöl) einwirken, so verbindet sich ein Theil desselben mit dem Wasserstoff zu Salzsäure, welche theils gasförmig entweicht, theils durch Erhitzen sich verjagen lässt; ein anderer Theil Chlor aber tritt, an der Stelle des Wasserstoffs, mit dem Benzoyl in Verbindung, eine wasserhelle, durchdringend riechende Flüssigkeit von 1.196 spec. Gewicht bildend. Das Chlorbenzoyl zersetzt sich in Berührung mit blossem Wasser langsam in Salzsäure und Benzoësäure; in Berührung mit Wasser und einem Alkali aber, beim Erwärmen, sogleich in Chlormetall und benzoësaures Salz. Im ersteren Fall verwandelt sich, durch Wasserzersetzung, das Chlor in Salzsäure, und das Benzoyl in wasserfreie Benzoësäure, die mit einem Theil unzersetzten Wassers verbunden, krystallisirte Benzoësäure darstellt; im letzteren Fall bilden sich entweder, ebenfalls durch Wasserzersetzung, Salzsäure und Benzoësäure, die sich mit dem Alkali verbinden, oder ein Theil Alkali tritt seinen Sauerstoff an das Benzoyl ab, um dasselbe in Benzoësäure zu verwandeln, die mit einem andern Theil Alkali in Verbindung tritt, während das Metall des zersetzten Alkalis mit dem Chlor sich verbindet. — Auf ähnliche Weise lässt sich Brombenzoyl darstellen. Es lässt sich ferner, durch Zersetzung des Chlorbenzoyls mittelst Jodkalium, Schwefelblei und Cyanquecksilber, Jodbenzoyl, Schwefelbenzoyl und

Cyanbenzoyl darstellen; kurz: das für sich noch nicht dargestellte Benzoyl spielt in seinen Verbindungen mit andern Elementen selbst die Rolle eines Elements, indem es sich mit Sauerstoff zu wasserfreier Benzoësäure, mit Wasserstoff zu Bittermandelöl, verbindet, und auch mit Chlor, Brom, Jod, Cyan, Schwefel, Verbindungen eingeht, die grösstentheils durch Wasser in Benzoësäure und in eine Wasserstoffsäure, sämmtlich aber in Berührung mit Alkalien in benzoësaures Alkali und in eine Verbindung der angeführten Radicale (Chlor, Brom, Cyan u. s. f.) mit dem Alkalimetall zersetzt werden.

Einige Stoffe wirken hauptsächlich durch ihre Verwandtschaft zum Wasser zersetzend auf organische Verbindungen ein, indem sie die Bildung des Wassers auf Kosten der in der organischen Verbindung enthaltenen Elemente desselben determiniren: so das Vitriolöl, die Phosphorsäure, die Salzsäure u. s. f. — Andere Stoffe (Alkalien), zersetzen die organischen Verbindungen vermöge ihrer Tendenz, mit Säuren sich zu verbinden, welche dann (gewöhnlich Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure) auf Kosten der Elemente der organischen Verbindung gebildet werden. — So bildet sich namentlich bei der Einwirkung von Kali- oder Natron-Hydrat (nicht von Kalkhydrat) auf verschiedene organische, sowohl stickstoffhaltige als stickstofffreie Substanzen, bei einer bis auf + 200° bis 225° erhöhten Temperatur, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, oxalsaures Kali oder Natron.

Die organischen Verbindungen sind theils saurer, theils basischer Natur, theils sind sie mehr indifferent, weder sauer noch basich, und führen dann bisweilen den Namen *organisches Oxyd*. Die organischen Säuren verbinden sich mit den organischen Basen zu organischen Salzen. Der Begriff von Suboxyd und Superoxyd lässt sich, für jetzt wenigstens, nicht wohl auf organische Verbindungen übertragen.

Es bleibt uns jetzt noch übrig zu untersuchen, ob wirklich alle organische Verbindungen ternäre oder mehrfach zusammengesetzte sind oder als solche betrachtet werden müs-

Einleitung

in die

Chemie.

In zwei Abtheilungen.

Von

C. G. Gmelin,
Doctor der Medicin und Lehrer der Chemie
an der Universität zu Tübingen.

~~Erste~~ Abtheilung.

2.

Tübingen,
bei H. Laupp.

1833.

Tübingen, Druck von Hopfer de l'Orme

demungeachtet aber nicht als eine organische Verbindung zu betrachten ist, weil ihre Bestandtheile, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff nicht *unmittelbar* vereinigt sind, sondern der Wasserstoff mit Kohlenstickstoff (Cyan), als einem zusammengesetzten Radical, das in isolirtem Zustande erhalten werden kann, verbunden ist, und weil überhaupt die Bildung der Blausäure eine vorher gebildete organische Verbindung nicht als eine wesentliche Bedingung voraussetzt.

Wenn es nun daher als blosse Ausnahme zu betrachten ist, dass organische Verbindungen, d. h. solche, die nicht künstlich, sondern blos unter dem Einfluss der Lebenskraft gebildet werden können, eine binäre, nicht eine ternäre oder quaternäre Zusammensetzung zeigen, so wird man doch schon durch diese Ausnahmen genöthigt, die ternäre oder quaternäre Zusammensetzung als einen, die organischen Verbindungen von den unorganischen (binären) Verbindungen wesentlich unterscheidenden, Charakter nicht mehr anzuerkennen. Vielmehr erscheint die Lebenskraft als ein blosser, das Zusammentreten gewisser Elemente zu complicirteren Verbindungen begünstigender Umstand, ungefähr wie der status nascens Verbindungen zwischen Elementen gestattet, die ohne denselben nicht erfolgen würden. Die starre, nicht schmelzbare und nicht verdampfbare Kohle namentlich und der gasförmige Wasserstoff, welche beide Elemente überdiess eine schwache Affinität zu einander haben, sind sehr wenig geneigt, sich mit einander zu verbinden, und ohne Beihülfe der Lebenskraft erfolgt die Verbindung nur dann, wenn der Wasserstoff in seinem status nascens mit der Kohle in Berührung kommt, wenn namentlich Kohlenstoffeisen (Gusseisen) in wässrigen Säuren gelöst wird. Die Lebenskraft aber vermag diese beiden Elemente theils unmittelbar und zwar auf eine sehr mannigfaltige Weise mit einander zu verbinden (Terpenthinöl, Citronenöl u. s. f.), theils erzeugt sie Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauer-

stoff, aus deren Zersetzung Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff hervorgehen. — So erhält man durch Zersetzung des Alkohols mittelst Schwefelsäure, ölerzeugendes Gas und süsses Weinöl, welche beide Verbindungen genau die gleiche Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, ungeachtet die erstere gasförmig, die letztere tropfbar-flüssig ist; so erhält man ferner durch Destillation von Steinkohlen das *Naphthalin* und *Paranaphthalin*, welche ebenfalls eine gleiche Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten u. s. f.

Was die zweite Frage betrifft, ob nicht ternäre oder quaternäre, den organischen analog zusammengesetzte, Verbindungen künstlich aus Elementarstoffen oder binären Verbindungen dargestellt werden können, so waren lange Zeit nur wenige Fälle bekannt, wo eine solche künstliche Bildung statt zu finden schien, und auch diese waren zu wenig genau untersucht, um mit Sicherheit beurtheilt werden zu können. Jedenfalls schienen solche künstlich erzeugte ternäre oder quaternäre Verbindungen immer auf einer sehr niedrigen Stufe der Ausbildung zu stehen. — Ich will einige solche Fälle anführen. Bei der Auflösung des Gusseisens (einer Verbindung von Eisen mit Kohle) in Säuren entwickelt sich ein übelriechendes Wasserstoffgas, das seinen Geruch einer flüchtigen, ölartigen Materie verdankt. Man hat diese letztere als eine ternäre Verbindung betrachtet, sie könnte aber auch blos eine Verbindung von Kohle und Wasserstoff seyn. — Beim Auflösen von Gusseisen in Salpetersäure bildet sich eine braune, moderartige Materie, von welcher mit grösserer Wahrscheinlichkeit behauptet werden kann, dass sie eine ternäre oder quaternäre Zusammensetzung haben dürfte. — Diese und andere Ausnahmen waren jedoch von so geringer Bedeutung, dass durch dieselben das die unorganischen Verbindungen charakterisirende Merkmal — die binäre Zusammensetzung — jedenfalls keine wesentliche Beschränkung hätte erleiden können.

Durch die Untersuchungen über den Harnstoff und die

Cyanursäure (vergl. S. 259. ff.) ist es nun aber auf das Bestimmteste erwiesen worden, dass wirklich quaternäre, den organischen analoge Verbindungen künstlich, d. h. ohne alle, unmittelbare oder mittelbare, Einwirkung der Lebenskraft aus Elementen oder binären Verbindungen zusammengesetzt werden können, denn es ist oben (S. 260.) gezeigt worden, dass der künstlich aus seinen Elementen zusammensetzbare Harnstoff, wenn er gleich aus Cyansäure und Ammoniak sich erzeugt, dennoch als eine quaternäre Verbindung von Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, und nicht als cyansaures Ammoniak betrachtet werden darf, so wenig, als man die Cyanursäure desswegen, weil sie durch höhere Temperatur in Cyansäure und Wasser sich zersetzt, als wasserhaltige Cyansäure zu betrachten berechtigt ist.

Ja selbst die Essigsäure und der Alkohol, von welchem letzteren man bisher geglaubt hatte, dass er nur aus organischen (süssen) Substanzen erzeugt werden könne, lässt sich aus binären (unorganischen) Verbindungen darstellen. Wenn man nemlich das Oel des ölerzeugenden Gases (vergl. S. 204.) unter Wasser dem Sonnenlichte darbietet, so bildet sich, indem das Oel und das Wasser sich gegenseitig zersetzen, Salzsäure und Essigäther, welcher als eine Verbindung von Essigsäure mit gewöhnlichem Aether, oder (da der gewöhnliche Aether, welcher durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol entsteht, gerade wie der Alkohol, als eine Verbindung von ölerzeugendem Gas und Wasser betrachtet werden kann, und nur weniger Wasser, oder vielmehr Wasserstoff und Sauerstoff, in dem Verhältniss, in welchem beide Wasser bilden, als der Alkohol enthält) als eine Verbindung von Essigsäure mit ölerzeugendem Gas und Wasser betrachtet werden kann. Löst man aber den Essigäther in Wasser auf und setzt kaustisches Kali zu dieser Auflösung, so geht bei der Destillation Alkohol über, und es bleibt essigsaures Kali zurück. — Der Alkohol bildet

sich in diesem Fall dadurch, dass, indem die Essigsäure des Essigäthers sich mit dem Kali verbindet, der freiwerdende Aether eine Portion Wasser, oder vielmehr Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss, in welchem beide Wasser bilden, aufnimmt, und sich damit zu Alkohol verbindet. — Es kann freilich nie die Rede davon seyn, Alkohol, Essigsäure u. s. f. auf eine so höchst complicirte Weise darstellen zu wollen, aber dass diese organischen Verbindungen aus dem binären Kohlenwasserstoff und aus Chlor auf die angeführte Weise erzeugt werden können, ist gewiss eine sehr merkwürdige Thatsache, welche berechtigt, den Alkohol, die Essigsäure, die meisten Aetherarten, die Ameisensäure, den Brenzessiggeist, kurz alle diejenigen Verbindungen, welche aus der Zersetzung des Alkohols und der Essigsäure hervorgehen können, für die unorganische Chemie zu vindiciren. Zu bemerken ist jedoch hiebei, dass das ölerzeugende Gas, aus welchem alle diese angeführten Verbindungen hervorgehen, wenn es gleich eine binäre Verbindung ist und gewiss von Niemand als eine organische Verbindung in Anspruch genommen werden wird, bis jetzt noch nicht direct aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt werden konnte, sondern dass seine Bildung immer eine Substanz von organischem Ursprung, wie Alkohol, Fette, Steinkohlen u. s. f. voraussetzt, während der Harnstoff und die Cyanursäure aus Substanzen, bei deren Bildung die Lebenskraft entschieden nicht im Spiel war, dargestellt werden können, wenn sie gleich ebenfalls nie aus solchen Substanzen wirklich dargestellt werden.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass die Art der Zusammensetzung hinfort keinen wesentlichen Unterschied mehr zwischen organischen und unorganischen Verbindungen begründen kann, dass mithin überhaupt keine durchgreifende Verschiedenheit zwischen organischen und unorganischen Verbindungen existirt, indem es auf der einen Seite mehrere binär zusammengesetzte organische Verbindungen gibt,

die bis jetzt künstlich nicht hervorgebracht werden konnten, auf der andern Seite aber ternär und quaternär zusammengesetzte Verbindungen künstlich, ohne alle mittelbare oder unmittelbare Einwirkung der Lebenskraft, hervorgebracht werden können. Gerade die meisten derjenigen Elemente, welche sich die Lebenskraft zu ihrem materiellen Substrat erkohren hat, sind wenig geneigt, mit einander und mit andern Elementen Verbindungen einzugehen, theils weil sie wirklich mit schwachen Affinitäten begabt sind, theils wegen anderer, die Verbindung hemmender Umstände: die Kohle namentlich wegen ihrer absoluten Unschmelzbarkeit und Fixität, der Wasserstoff und Stickstoff aber wegen ihres gasförmigen Zustandes; nur allein der Sauerstoff kann vermöge seiner grossen Affinität, welche die entgegenwirkende Elasticität überwindet, mit den meisten übrigen Elementen Verbindungen eingehen. Die Lebenskraft begünstigt nun die gegenseitigen Verbindungen dieser Elemente in ausgezeichnetem Grade, und unter ihrem Einfluss erzeugen sich eine Menge von Zusammensetzungen, die bis jetzt ohne ihre Mitwirkung nicht hervorgebracht werden konnten. Die Kohle z. B. vermag sich mit dem Wasser, oder den Elementen des Wassers, nicht zu verbinden, die Pflanzen aber zersetzen, unter dem Einfluss des Sonnenlichts, die sonst so schwierig zersetzbare Kohlensäure: es wird Sauerstoffgas entwickelt, während die Kohle der Kohlensäure mit der Pflanzensubstanz in Verbindung tritt, und so erzeugt sich unter anderem auch Zucker, welcher als eine Verbindung von Kohle mit Sauerstoff und Wasserstoff, in dem Verhältniss, in welchem diese Wasser bilden, d. h. als eine Verbindung von Kohle mit Wasser betrachtet werden kann. Das Gummi, das Stärkmehl, die Holzfaser haben eine ähnliche Zusammensetzung, wie der Zucker: sie enthalten sämmtlich Sauerstoff und Wasserstoff wenigstens sehr nahe in dem Verhältniss, in welchem diese Elemente zu Wasser verbunden

sind; man kann daher auch das Gummi, das Stärkmehl und die Holzfaser als Verbindungen von Kohle mit Wasser betrachten. Die Hydrate des Chlors, Broms, lassen sich künstlich darstellen: ein Hydrat des Kohlenstoffs aber kann künstlich nicht hervorgebracht werden; dagegen werden, wie aus dem Angeführten erhellt, mehrere Hydrate des Kohlenstoffs, oder doch Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss, in welchem diese Wasser bilden, (Zucker, Gummi, Stärkmehl u. s. f.) unter dem Einfluss der Lebenskraft erzeugt.

Wenn nun aber gleich die Art der Zusammensetzung keinen wesentlichen Unterschied zwischen organischen und unorganischen Verbindungen begründet, wenn gleich Verbindungen künstlich hervorgebracht werden können, die in Absicht auf Zusammensetzung denjenigen ganz analog sind, welche in dem organischen Reich, unter dem Einfluss der Lebenskraft, erzeugt werden, so ist es doch ganz zweckmässig, denjenigen Verbindungen, welche entweder nur allein unter Mitwirkung der Lebenskraft, oder doch viel leichter unter dieser Mitwirkung als ohne dieselbe, hervorgebracht werden, d. h. den sogenannten organischen Verbindungen, eine besondere Betrachtung zu widmen, und sie von den unorganischen Verbindungen, d. h. denjenigen, welche, ohne Mitwirkung der Lebenskraft, aus ihren Elementen künstlich zusammengesetzt werden können, zu unterscheiden. Die Mannigfaltigkeit der Verbindungen, welche die wenigen Elemente, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, die das materielle Substrat der Lebenskraft sind, bilden, ist so ausserordentlich gross, dass man mit Zuversicht behaupten kann, es werde nie gelingen, *alle* organische Verbindungen künstlich zu erzeugen, d. h. die Lebenskraft durch andere Kräfte, wie Licht, Wärme, Elektricität, status nascens u. s. f. zu ersetzen.

Endlich muss ich noch eine schon berührte Ansicht aus-

führlicher erörtern, welche in neueren Zeiten eine immer grössere Entwicklung erhält, die Ansicht, nach welcher die organischen Verbindungen betrachtet werden können als bestehend aus binären unorganischen Verbindungen. So ist z. B. der Alkohol so zusammengesetzt, dass man ihn betrachten kann als bestehend aus ölerzeugendem Gas und Wasser, d. h. wenn man der ganzen Menge der Kohle, welche der Alkohol enthält, so viel Wasserstoff gibt, als erfordert wird, um ölerzeugendes Gas zu bilden, so bleibt noch so viel Wasserstoff übrig, dass dieser gerade hinreicht, mit der ganzen Sauerstoffmenge des Alkohols Wasser zu bilden. Man kann aber auch den Alkohol betrachten als bestehend aus gewöhnlichem Kohlenwasserstoffgas und Kohlensäure, d. h. wenn man dem ganzen Wasserstoffgehalt des Alkohols so viel Kohle gibt, als erfordert wird, um gewöhnliches Kohlenwasserstoffgas (Sumpfluft) zu bilden, so reicht die übrig bleibende Kohle genau hin, um mit der ganzen Sauerstoffmenge des Alkohols Kohlensäure zu bilden. Der Aether ist so zusammengesetzt, dass man ihn ebenfalls betrachten kann als eine Verbindung von ölerzeugendem Gas mit Wasser, aber mit weniger Wasser als im Alkohol; der Aether könnte mithin als ein erstes, der Alkohol als ein zweites Hydrat des ölerzeugenden Gases betrachtet werden. Da nun der Aether, d. h. dieses erste Hydrat des ölerzeugenden Gases, mit Säuren vollkommen neutrale Verbindungen, nemlich die säurehaltenden Aetherarten, bildet, so würde das ölerzeugende Gas in die Reihe der Salzbasen aufzunehmen seyn, wenn man den Aether wirklich als eine Verbindung von ölerzeugendem Gas und Wasser betrachten wollte. — Sämmtliche Aetherarten werden durch die Einwirkung von Säuren, und zwar sowohl von Sauerstoffsäuren als von Wasserstoffsäuren, auf Alkohol hervorgebracht. 1) Stärkere Sauerstoffsäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, entziehen dem Alkohol blos einen Theil Wasser oder vielmehr einen Theil Sauerstoff und Wasserstoff in dem Ver-

hältniss, in welchem beide Wasser bilden, und erzeugen auf diese Weise den *eigentlichen Aether*, der mit der Säure, welche ihn bilden half, keine Verbindung eingeht, und, wie bereits erwähnt wurde, von dem Alkohol blos durch einen geringeren Wassergehalt sich unterscheidet. — 2) Schwächere Sauerstoffsäuren, wie Oxalsäure, die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol sich bildende untersalpetrige Säure, mehrere vegetabilische Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Benzoësäure u. s. f. verbinden sich einem Theil nach mit dem bei ihrer Einwirkung auf Alkohol erzeugten eigentlichen Aether, werden durch denselben neutralisirt, und stellen in dieser Verbindung diejenigen Aetherarten dar, welche man von dem eigentlichen Aether durch den Namen *Naphtha* bisweilen unterscheidet. — 3) Die Wasserstoffsäuren endlich, wie Salzsäure, Brom- und Jod-Wasserstoffsäure, entziehen dem Alkohol seinen ganzen Wassergehalt, oder vielmehr seinen ganzen Sauerstoffgehalt in Verbindung mit so viel Wasserstoff, als zur Bildung von Wasser erfordert wird, d. h. sie zersetzen den Alkohol in ölerzeugendes Gas und Wasser, treten mit ersterem in Verbindung, und stellen in diesen Verbindung ätherartige Substanzen dar, die man ebenfalls bisweilen durch den Namen *Naphtha* von dem eigentlichen Aether unterscheidet. Der eigentliche Aether, dessen Natur immer dieselbe ist, er mag durch Einwirkung von Schwefelsäure oder von Phosphorsäure oder von Arseniksäure u. s. f. auf Alkohol entstanden seyn, kann mithin, gerade wie der Alkohol selbst, als ein Hydrat des Kohlenwasserstoffs betrachtet werden, man könnte seine Zusammensetzung mit derjenigen eines Hydrats einer Salzbasis, z. B. von Kalihydrat vergleichen; die Naphthen n°. 2 können ihrer Zusammensetzung nach mit der von wasserhaltigen Salzen, (Essignaphtha z. B. kann als wasserhaltiger essigsaurer Kohlenwasserstoff betrachtet werden) und die Naphthen n°. 3 mit der von wasserfreien Salzen (die Salzsäurenaphtha z. B. kann man als salzsauren Kohlenwasserstoff betrachten) verglichen werden.

Der Rohrzucker lässt sich als eine Verbindung von Kohlensäure und Aether, der Traubenzucker als eine Verbindung von Kohlensäure und Alkohol betrachten; der Traubenzucker würde daher bei der Gährung blos in seine Be-

standtheile — Kohlensäure und Alkohol — zerfallen, während der Aether des Rohrzuckers noch Wasser aufnehmen müsste, um sich in Alkohol zu verwandeln. Sowohl der Rohrzucker, als der Traubenzucker würde daher auch als aus drei binären Verbindungen, nemlich aus ölerzeugendem Gas, Wasser und Kohlensäure bestehend, und daher als ein Hydrat des kohlensauren Kohlenwasserstoffs, d. h. als eine wasserhaltige salzartige Verbindung betrachtet werden können, in welcher die Kohlensäure die Säure, das ölerzeugende Gas aber die Basis seyn würde. Ueberhaupt würden also die keinen Stickstoff enthaltenden organischen Verbindungen betrachtet werden können als zusammengesetzt aus Wasser, ölerzeugendem Gas, Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxyd- und kohlensaurem-Gas in verschiedenen Verhältnissen.

Solche Ansichten sind sehr interessant, insofern sie oft eine leichte Uebersicht über die quantitative Zusammensetzung der organischen Verbindungen geben, und insofern sich aus solchen Betrachtungen unmittelbar ergibt, welche Producte bei der Zersetzung organischer Verbindungen unter gewissen Umständen erhalten werden können. Aber man würde gewiss zu weit gehen, wenn man behaupten wollte, dass wirklich alle organische Verbindungen aus solchen binären Verbindungen zusammengesetzt seyen, und es würde sich überdiess in den meisten Fällen nicht mit einiger Wahrscheinlichkeit bestimmen lassen, aus welchen bestimmten binären Verbindungen die organische als zusammengesetzt zu betrachten sey, da man die Elemente auf verschiedene Weise gruppiren kann, und bei verschiedenen Umständen wirklich verschiedene binäre Verbindungen durch Zersetzung der organischen erhalten werden. Da man übrigens (vergl. S.445.) aus ölerzeugendem Gas Essigäther, und aus diesem Essigsäure und Alkohol, da man ferner aus Cyansäure, Ammoniak und Wasser, Harnstoff darstellen kann, so ist die angeführte Ansicht doch wohl mehr, als ein blosser bequemer

Ausdruck für die quantitative Zusammensetzung der organischen Verbindungen. Liesse sich erweisen, dass diese Ansicht für sämmtliche organische Verbindungen zulässig sey, so würde zwar jedenfalls alle Verschiedenheit zwischen organischen und unorganischen Verbindungen, was die Zusammensetzung betrifft, wegfallen, aber die Thatsache bliebe doch unverkümmert stehen, dass diejenigen wenigen Elemente, welche allein bei ihren Verbindungen miteinander der Lebenskraft eine Einwirkung gestatten, unter dem Einfluss dieser Kraft eine ganz ausserordentliche Mannigfaltigkeit von Verbindungen hervorbringen, während gerade die meisten derselben (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff), ohne Beihülfe der Lebenskraft, weniger als viele andere Elemente geneigt sind, unter einander und mit andern Elementen Verbindungen einzugehen. Die ausserordentliche Mannigfaltigkeit von Verbindungen, welche eine so beschränkte Anzahl von Elementen unter dem Einfluss der Lebenskraft zu bilden vermag, weist auf das Bestimmteste darauf hin, dass es nie gelingen wird, alle unter ihrem Einfluss erzeugte Verbindungen auch künstlich darzustellen.

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Gmelin, Christian Gottlob

Einleitung in die Chemie

Bd.: 1,1

Tübingen (1835)

Chem. 117 s-1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10072683-2